

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**



**Ташкентский фармацевтический институт
Кафедра аналитической химии**

**Учебно-методический комплекс по предмету
аналитической химии для студентов 2 курса факультета
промышленной фармации**

Область знаний: 500000 – Здоровоохранение и социальное обеспечение
Сфера образования: 510000 – Здоровоохранение
Образовательное направление: 5510600 – Промышленная фармация (по видам)



Ташкент – 2020

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**Ташкентский фармацевтический институт
Кафедра аналитической химии**

**Учебно-методический комплекс по предмету
аналитической химии для студентов 2 курса факультета
промышленной фармации**

Область знаний: 500000 – Здоровоохранение и социальное обеспечение

Сфера образования: 510000 – Здоровоохранение

Образовательное направление: 5510600 – Промышленная фармация (по видам)

Ташкент – 2020

Учебно-методический комплекс подготовлена на основе типовой программы по предмету "Аналитическая химия", утвержденной приказом Министерства Здравоохранения Республики Узбекистана от 02.10.2018 года протокол № 564 (Приложение 4).

Составители:

- М. Фатхуллаева – заведующая кафедрой аналитической химии Ташкентского фармацевтического института, к.х.н., доцент
- А.С. Газиева – ассистент кафедры аналитической химии Ташкентского фармацевтического института

Рецензенты:

- З.А. Сманова – заведующая кафедрой аналитической химии химического факультета Национального университета Республики Узбекистан, д.х.н., профессор
- Н.А. Юнусходжаева – доцент кафедры фармацевтической химии Ташкентского фармацевтического института, ф.ф.н.

Учебно-методический комплекс обсужден и утвержден на заседании методической комиссии по химическим дисциплинам Ташкентского фармацевтического института от "3" "07" 2020 года протокол № 12

Председатель методической комиссии
по химическим дисциплинам



проф. Х.Р. Тухтаев

Учебно-методический комплекс обсужден и утвержден на заседании Центрального методического совета Ташкентского фармацевтического института от "7" "07" 2020 года протокол № 12

Председатель Центрального
методического совета



проф. З.А. Юлдашев

Учебно-методический комплекс утвержден на Совете Ташкентского фармацевтического института от "9" "07" 2020 года протокол № 12

Ученый секретарь



проф. В.Р. Хайдаров

Лекция № 1.

Введение. Основные понятия современной аналитической химии, цели задачи. Краткая история развития предмета.

План:

1. Основные понятия современной аналитической химии, цель и задачи. Краткая история развития предмета.
2. Аналитические реакции и признаки. Реагенты применяемые в химическом анализе.
3. Чувствительность аналитических реакций.
4. Зависимость направления аналитической реакции от условий проведения
5. Факторы, влияющие на эффект аналитической реакции
6. Кислотно-основная классификация катионов.

Ключевые слова: химический анализ, метод и методика анализа, качественный, количественный, инструментальные методы анализа, дробный, систематический анализ, макро-, полумикро- и микроанализ, чувствительность аналитических реакций: предельная концентрация, предел разбавления и обнаружения, показатель чувствительности, специфические, селективные и групповые реагенты, кислотно-основная классификация катионов по группам.



1. Основные понятия современной аналитической химии, цель и задачи.

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

По определению академика Золотова Ю.А. «Аналитическая химия – это наука о принципах, методах и средствах определения состава веществ и в известной мере – их химической структуры».

Цель лекции: ознакомление студентов такими вводными понятиями как предмет качественного, количественного анализа, цели и задачи аналитической химии. Формирование знания студентов о классификации методов качественного

анализа и видах аналитических реакции и их чувствительностях.

В I части учебника В.Д.Пономарева дана более упрощенная формулировка: Аналитическая химия – это наука о качественном и количественном анализе.

Краткая история развития аналитической химии

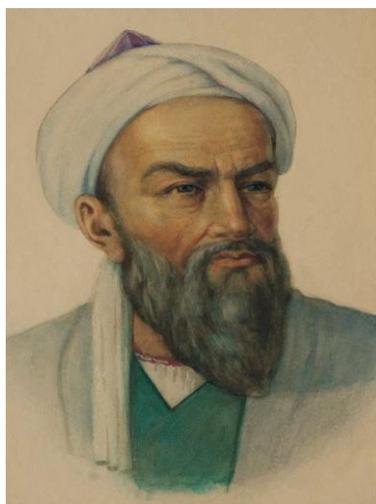
В начальной стадии своего развития аналитическая химия являлась скорее искусством, чем наукой, т.к. при анализе пользовались частными рецептами и приемами, не имеющими теоретического обоснования.

Систематическое научное обоснование аналитических приемов и методов стало разрабатываться со второй половины XVII века и продолжается в наше время. К началу XIX века были открыты многие реакции, лежащие в основе качественного химического анализа.

В XVIII веке крупными русский ученый Ломоносов открыл новый метод – кристаллоскопический анализ. В 1835 г. французским химиком Гей-Люссаком был предложен объемный метод количественного анализа. Новый этап в развитии аналитической химии открыли работы Д.И. Менделеева (с помощью периодического закона объяснено, систематизировано огромное количество аналитических реакций). Важную роль в развитии аналитической химии сыграла теория электролитической диссоциации Аррениуса.

В 1871 г. был издан *первый учебник* по аналитической химии профессора Н.А. Меншуткина, в котором впервые аналитическая химия излагается как наука.

Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия Ломоносовым М.В. Менделеев Д.И., учение из Средней Азии Ар. Розий, Хазиний, А.Р. Беруний как и с ними русские ученые Алексеев В.И., Алимарин А.Р., Золотов Ю.А., Харитонов Ю.Я. как с ними в ряд Толипов Ш.Т., Азизов М.А., Парпиев Н.А. и много другие узбекский ученые внесли свою пользу.



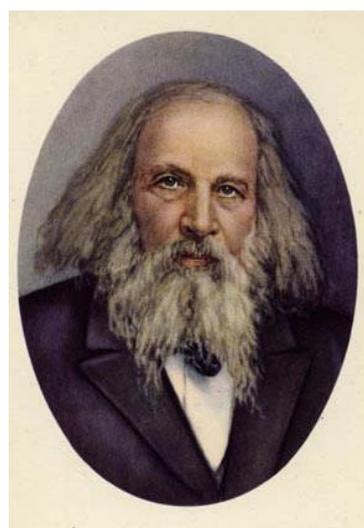
А.Р. Беруний



Ар. Розий



М.В. Ломоносов



Д.И. Менделеев



Ю.А. Золотов



Ю.Я.Харитонов



Ш.Т.Толипов



Н.А.Парпиев

1.2-рисунок

Основали качественном анализ Английский учений Бойл, количественном анализ М.В. Ломоносов.

Следует различать понятия *«метод»* и *«методика»*.

Метод анализа вещества – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества. *Методика анализа* – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе правильность и воспроизводимость результатов анализа.

Цель аналитической химии – изучение качественного и количественного состава веществ.

Задача - разработка методов анализа.

Современная аналитическая химия (аналитика) включает три раздела:

1. *Качественный химический анализ.* *Качественный химический анализ* – это обнаружение химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

2. *Количественный химический анализ.* *Количественный химический анализ* – это определение количественного состава вещества, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

3.Инструментальные (физико-химические) методы анализа. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа – это методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решают задачи как качественного, так и количественного анализа.

2.Аналитические реакции и признаки. Реагенты применяемые в химическом анализе.

Аналитические признаки – это такие свойства анализируемого вещества или продукта взаимодействия с реагентом, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов.

Характерные аналитические признаки – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением (наличие характерных полос поглощения в ИКС и УФ-спектрах).

Окрашивание пламени газовой горелки.

При внесении соединений некоторых металлов в пламя газовой горелки наблюдается окрашивание пламени:

Пример: Литий и стронций окрашивают пламя в карминно-красный, натрий в светло-желтый цвет (рис.1.3).

Образование соединений, люминесцирующих в растворах. Так, при взаимодействии лития с 8-оксихинолином или уранилацетатом цинка образуются продукты, люминесцирующие голубым или зеленым свечением.



1.3- рисунок

Аналитические реакции и реагенты по их назначению подразделяются на *специфические, селективные и групповые.*

Специфические реагенты позволяют обнаруживать ион или вещество *в присутствии других*, т.е. в сложной смеси.

В аналитической химии проводят:

Элементный, функциональный, молекулярный, фазовый анализ вещества.

Элементный анализ – это качественный и, чаще всего, количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

Функциональный анализ – это открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы NH₂, нитрогруппы NO₂, карбонильной CO, карбоксильной COOH, гидроксильной OH, нитрильной CN группы и др.

Молекулярный анализ – это открытие (обнаружение) молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества (смеси), т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

Фазовый – это открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

На основе методов аналитической химии осуществляется *фармацевтический анализ* – определение качества лекарств и лекарственных средств, изготавливаемых промышленностью и аптеками.

Фармацевтический анализ включает: *анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств, токсикологический анализ (определение содержания токсических веществ) в объектах растительного и животного происхождения, судебно-химический анализ.*

Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы анализа*, т.е. методы, описанные и утвержденные обычно на государственном уровне *Фармакопейные статьи* или включенные в *Государственную фармакопею* – сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, норматирующих качество лекарственных средств.

Любая *лекарственная субстанция* (исходное фармакологически активное вещество) и любая *лекарственная форма* (порошки, таблетки, драже, капсулы, растворы суппозиторий и др.), каждый лекарственный препарат не может быть допущен для практического использования, если для них не разработаны соответствующие методики качественного (определение подлинности) и количественного анализа.

Таблица 1.1.

Методы анализа	Масса навески, г	Объем, мл
Макроанализ (грамм-метод)	1-10	10-100
Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0,05-0,5	1-10
Микроанализ (миллиграмм-метод)	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴
Ультрамикроанализ (микро-грамм-метод)	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁹	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶
Субмикроанализ (нонограмм-метод)	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹²	10 ⁻⁷ – 10 ⁻¹⁰

Методы качественного химического анализа:

I. Методы анализа по величине навески

По величине навески анализируемой пробы методы анализа подразделяются на *макро-, полумикро-, микро- и субмикроанализ.*

Характеристика методов анализа по величине навески

II. Методы анализа по способу выполнения.

Мокрый способ – проводятся в растворах. Например: капельная, микрокристаллоскопическая реакция.

Сухой способ - проводятся сухим методом. Например: растирание солей, окрашивание пламени.

III. Методы анализа по способу проведения.

Дробный анализ – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.
Систематический анализ – разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.

3. Чувствительность аналитических реакций

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в предельно разбавленном растворе.

Она характеризуется: *предельным разбавлением* V_{lim} , *предельной концентрацией* C_{lim} (или C_{min}), *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* $V_m \cdot n$, *пределом обнаружения (открываемый минимум m)*, *показатель чувствительности* pC_{lim} .

Предельное разбавление V_{lim} – максимальный объем раствора, в котором можно однозначно обнаружить один грамм данного вещества (иона). Предельное разбавление выражают в единицах мл/г.

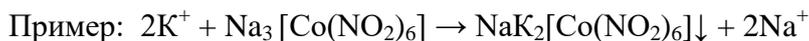


Смысл величины: 1г иона меди содержится даже в 250 литрах воды, можно обнаружить данной реакцией. В растворе, в котором содержится Cu^{+2} меньше, чем 1г Cu в 250 литрах Cu^{+2} , данной реакцией обнаружить невозможно.

Предельная концентрация C_{lim} (C_{min}) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакции, выражается в г/мл.

$$C_{lim} = 1 / V_{lim}$$

Иногда предельную концентрацию называют чувствительностью реакции и выражает в мкг/мл.



$C_{lim} = 10^{-5}$ г/мл, если содержание K^+ составляет меньше 10^{-5} г в 1мл анализируемого раствора K^+ , данной реакцией обнаружить нельзя.

Предел обнаружения (открываемый минимум (в мкг)) – это наименьшая масса (в мкг) определяемого вещества, однозначно открываемая данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Все 4 параметра чувствительности взаимосвязаны:

$$m = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = V_{min} \cdot 10^6 / V_{lim}$$

для реакции обнаружения Cu^{+2}

$m = 4 \cdot 10^6 \cdot 0,05 \cdot 10^6 = 0,2$ мкг = 0,2 γ . Это означает, что если масса меди (II), содержащаяся в 0,05 мл предельного разбавленного раствора при концентрации $4 \cdot 10^6$ г/мл меньше 0,2 мкг, то невозможно открыть ион Cu^{+2} указанной аналитической реакцией.

Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

$$pC_{lim} = -\lg C_{lim} = -\lg(1/V_{lim}) = \lg V_{lim}$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум и чем больше предельное разбавление.

4. Зависимость направления аналитической реакции от условий протекания реакции

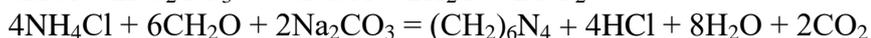
Направление аналитической реакции существенно зависит от условий проведения реакции: температуры, концентрации, среды, агрегатного состояния реагирующих веществ).



Эту реакцию проводят при нейтральной среде протиранием стенки пробирки стеклянной палочкой при охлаждении раствора.

2) Для полного связывания (маскирования) иона NH_4^+ , мешающего обнаружению K^+ , формалином следует нейтрализовать HCl, образовавшуюся в результате реакции:



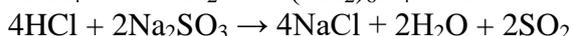


5. Факторы, влияющие на эффект аналитической реакции

Эффект аналитической реакции зависит от температуры, окружающей среды и ионных реакций восстановителя.

Пример: 1) В реакции $\text{K}^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$, в нейтральной среде, эффект от испытательного стекла натирается стеклянной палочкой и охлаждается только при образовании осадения белых кристаллов.

2) Катион NH_4^+ который взаимодействует с катионом K^+ с кобальтинитритом натрия, дает тот же эффект, что и с нейтрализующей кислой содой, образованной формалином, под маскирующим формалином.



6. Кислотно-основная классификация катионов.

Анализ катионов и анионов проводится согласно их классификации. Существуют сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная классификация катионов.

Кислотно-основная классификация основана на различии свойств катионов по их взаимодействию с кислотами и основаниями.

ГРУППЫ КАТИОНОВ					
I $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	II $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{+2}, \text{Hg}_2^{+2}$	III $\text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$	IV $\text{Al}^{+3}, \text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4}, \text{As}^{+3}, \text{As(V)}, \text{Cr}^{+3}, \text{Zn}^{+2}$	V $\text{Mn}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Bi}^{+3}, \text{Sb}^{+3}, \text{Sb(V)}$	VI $\text{Cu}^{+2}, \text{Cd}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Hg}^{+2}$
	хлориды н.р.в. H_2O	сульфиды н.р.в. H_2O	гидроксиды амфотерны	гидроксиды н.р. NH_3 и в щелочах	гидроксиды н.р. NH_3 с образ. корич. соединений
ГРУППОВЫЕ			РЕАГЕНТЫ		
НЕТ	растворы HCl	растворы H_2SO_4	раствор NaOH в присутствии H_2O_2	раствор NaOH или раствор 25% NH_3	раствор аммиака (25%)

Вопросы и ситуационные задачи



1. На каких принципах основана классификация химических методов анализа?
2. Классификация методов анализа по способу проведения и по массе навески.
3. Цель и задачи аналитической химии.
4. Цель и задачи фармацевтического анализа.
5. На каких принципах основана классификация химических методов качественного анализа?
6. Укажите отличительные признаки параметров чувствительности аналитических реакций.
7. Какова должна быть степень чистоты реактивов, применяемых в аналитической химии?

Задачи:

1. Вычислите предельное разбавление, если обнаруживаемый минимум 0,4 мкг в 0,05 см³ раствора. (Ответ: $12,4 \cdot 10^4$ мл/г).
2. Реакция удаётся при предельном разбавлении $1 \cdot 10^5$ мл/г в объёме 0,2 мл раствора. Рассчитайте предел обнаружения для данной реакции. (Ответ: 2 мкг).

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1983
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия", 1979 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 2.

Химические реакции основные процессы анализа. Состояние ионов в растворе. Ионная сила, коэффициент активности. Классификация растворителей.

План:

1. Растворы как среда для проведения аналитических реакций. Классификация растворителей.
2. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии.
3. Теория сильных электролитов. Ионная сила и коэффициент активности ионов
4. Ионное произведение воды и шкала рН.

Цель лекции: дать понятия о классификации растворителей и применение закона действующих масс в аналитической химии. Формирование знаний об ионной силе раствора и активной концентрации иона в растворе сильного электролита.

Ключевые слова: полярные, малополярные, неполярные, ионизирующие, неионизирующие, протонные, протофильные, апротонные растворители закон действующих масс, активность, коэффициент активности, ионная сила, ионное произведение воды

1. Растворы как среда для проведения аналитических реакций. Классификация растворителей.



Большинство аналитических реакций проводится мокрым способом, т.е. в растворах.

Растворы представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых возможны

Классификация растворителей

Растворители классифицируются по трем признакам:

1. Полярности молекул растворителя.
2. Ионизирующим свойствам.
3. Кислотно-основным свойствам.

1) *Полярные свойства* растворителя характеризуются величиной диэлектрической проницаемости ϵ . Эта величина описывает влияние растворителя на взаимодействие электрических зарядов. По величине ϵ различают:

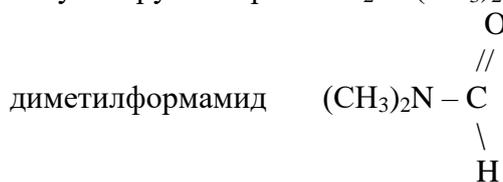
а) Полярные растворители $\epsilon > 30$

формамид (109) - метил формамид (162), H_2O -78

б) Малополярные ϵ от 10-30 Этанол (24) и др. высшие спирты ацетон (20).

в) Неполярные $\epsilon < 10$ Хлороформ (4) Уксусн.кисл.(6,2) Бензол (2,3) 2) *По ионизирующим действиям* делятся на:

а) Ионизирующие - это электро-донорные растворители, молекулы которых имеют неподеленную пару электронов H_2O : $(CH_3)_2S=O$



Эти растворители вызывают ионизацию вещества при его растворении.

б) неионизирующие растворители (молекула которых не имеет неподеленную пару электронов) CCl_4 , $Cl-CH_2-CH_2-Cl$, бензол, в них не происходит ионизация вещества при растворении.

3) *Классификация по кислотно-основным свойствам* основана на различном взаимодействии молекул растворителей с протонами.

а) Протогенные - это растворители, доноры протонов, сами они не принимают протоны. К ним относятся все кислоты.

б) Протофильные - растворители акцепторы протонов. Жидкий NH_3 и органические основания, амины, пиридин и т. д.

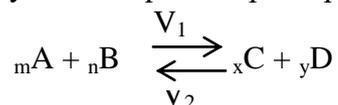
в) Амфипротонные - растворители, способные как отдавать так и присоединять протоны



г) Апротонные - не являются ни донорами, ни акцепторами протонов CCl_4 , C_6H_6 .

2. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии

ЗДМ является одним из основных законов химии, который выражает обобщенный философский вопрос единства и борьбы противоположностей. Описывает взаимосвязь между концентрацией реагирующих веществ и скоростью химической реакции



Сущность ЗДМ. Отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов на произведение исходных реагентов - величина постоянная при данной температуре и давлении.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ

$$V_n = V_n \quad R_n[A][B] = R_0[C][D]$$

$$V_{пр} = R_n[A][B] \quad K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (1)$$

$$V_{\text{обр}} = R_0[C][D]$$

В момент $V_{\text{обр}}=V_{\text{пр}}$ устанавливается химическое равновесие, которое не статическое, а динамическое (т.е. подвижное). Его можно сдвинуть в ту или другую сторону, изменив концентрацию реагентов (принцип Ле-Шателье). По величине константы химического равновесия можно сделать вывод о преобладании прямой или обратной реакции в системе.

При $K > 1$ числитель (произведение концентрации продуктов реакции) больше знаменателя (произведения конц. исходных реагентов) и следовательно, в этом случае преобладает прямая реакция.

При $K < 1$ преобладает обратная реакция.

При проведении анализа очень важно, чтобы химические реакции проходили до конца и давали количественно полный выход. Используя ЗДМ и принцип Ле-Шателье, можно добиться желаемого эффекта.

Пример, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, используемый для осаждения катионов II группы в воде гидролизуется



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3][\text{H}_2\text{O}]} = 15,3$$

Значение K велико и свидетельствует о том, что значительная часть карбоната аммония превратилась в гидрокарбонат, а $(\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2)$ гидрокарбонаты катионов II группы растворимы в воде, следовательно, если катионы II группы осаждать водным раствором, осаждение будет не полным. Увеличив концентрацию одного из продуктов в 10 раз, можно сдвинуть реакцию гидролиза назад и добиться полного осаждения II гр.

ЗДМ нашло самое широкое применение в аналитической химии к различным аналитическим реакциям:

1. к реакциям осаждения для предсказания образования осадка,
2. кислотно-основным равновесиям (для предсказания степени протекания реакции гидролиза и вычисления pH растворов),

3. к реакциям окисления восстановления,

4. к реакциям комплексообразования, в которых ЗДМ позволяет рассчитывать концентрации продуктов реакции и направление аналитических реакций. Уравнение (I) справедливо только для идеальных, т.е. очень разбавленных растворов или растворов слабых электролитов, в которых степень диссоциации не более 10-20% (закон разбавления Оствальда)

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$$

$$\alpha = C_1/C_2 \quad C_1 = \alpha \cdot C \quad K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Более концентрированные растворы сильных электролитов этому закону не подчиняются по следующей причине.

3. Теория сильных электролитов. Ионная сила и коэффициент активности ионов

В концентрированных растворах сильных электролитов имеется большое количество ионов, которые, взаимодействуя между собой, мешают их свободному движению, в результате чего уменьшается подвижность ионов.

Понижение подвижности иона под действием межйонных сил ослабляет способность ионов к химическим взаимодействиям. В результате понижения подвижности часть ионов, не смотря на их большую концентрацию электролита, будет находиться в

пассивном, недиссоциированном состоянии, и не проявляют свойства, присущие их общей концентрации. В связи с этим введено понятие активности.

Под **активностью** понимают ту эффективную концентрацию, с которой ион действует в химических реакциях. Очевидно, в сильных электролитах активность (a) всегда меньше общей концентрации $a < c$.

Отношение активности K общей концентрации называется коэффициентом активности $f = a/c$ $a = cf$

Поскольку $a < c$ $f < 1$.

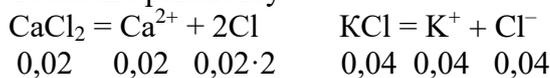
На активность иона влияет не только концентрация данного электролита, но и концентрация всех других электролитов, имеющаяся в данном растворе. Для учета влияния всех ионов на активность введено понятие ионной силы раствора, которое обозначается буквой J и рассчитывается по уравнению

$$J_c = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

Ионная сила раствора - это полусумма произведений концентрации ионов на квадрат их зарядов.

Задача 1. Рассчитать ионную силу смеси растворов CaCl_2 и KCl , концентрация которых в смеси соответственно 0,02 и 0,4 моль/л.

Согласно равенству



$$0,02 \quad 0,02 \cdot 2 \quad 0,04 \quad 0,04 \quad 0,04$$

т.о., $[\text{Ca}^{2+}] = 0,02$ $[\text{K}^+] = 0,04$ $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 0,02 + 0,04 = 0,08$

$$J_c = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 1^2 + 0,08 \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,08 + 0,04 + 0,08) = 0,20 / 2 = 0,1 \text{ м/л}$$

В 1923 г. Дебоем и Хюккелем выведена зависимость f от J_c .

$$1). \text{ Для разбавленных растворов с } J_c = 0,005 - 0,01 \quad - \lg f = 0,5 Z^2 \sqrt{J_c}$$

$$2). \text{ Для более концентрированных растворов с } J_c = 0,01 - 0,2 \quad - \lg f = 0,5 Z^2 \frac{\sqrt{J_c}}{1 + \sqrt{J_c}}$$

Задача 2. Рассчитать коэффициенты активности f и активные концентрации Ca , K и Cl для вышеуказанной смеси растворов.

Решение. Поскольку $J_c > 0,01$, для решения используем вторую расчетную формулу. -

$$- \lg f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,5 \cdot Z^2 \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,5 \cdot \frac{4 \sqrt{10 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{10 \cdot 10^{-2}}} = \frac{2 \cdot 0,315}{1 + 0,315} = \frac{0,630}{1,315} = 0,482$$

$$- \lg f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,482 = 1,518$$

$$- \lg f_{\text{Ca}^{2+}} = \text{antlog } 1,518 = 0,33 \text{ ссылка на табл. } f$$

$$a = \lg f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,33 \cdot 0,0066$$

Во сколько раз уменьшается общая конц. Ca^{2+} с учетом ионной силы раствора, т.е. во сколько раз $a_{\text{Ca}^{2+}} < C_{\text{Ca}^{2+}}$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0200 / 0,0066 = 3 \text{ раза} \quad a_{\text{K}^+} = 0,04 \cdot 0,77 = 0,0308$$

$$- \lg f_{\text{K}^+} = 0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,5 \cdot \frac{0,315}{1,315} = 0,121 \quad f_{\text{K}^+} = 10^{-0,121} = 10^{-1} \cdot 10^{+0,879}$$

$$f_{\text{K}^+} = \text{antlog } \bar{1},879 = 0,77 \quad f_{\text{Cl}^-} = 0,77$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,08 \cdot 0,77 = 0,0616 \quad 0,08 / 0,0616 \approx 1,3 \text{ раза}$$

В очень разбавленных растворах сильных электролитов < 3% или в растворах слаб. электролитов $a \rightarrow c$, а их отношение $a/c \rightarrow 1$, $f \rightarrow 1$. Во всех остальных случаях $f < 1$, $a < c$, т.е. понятие активности и вся теория межмолекулярных взаимодействий относится к сильным электролитом и поэтому эта теория называется теорией сильных электролитов. Предложена она в 1923 г Дебаем и Хюккелем.

С учетом всего сказанного выражения константы равновесия в сильных электролитах $A+B=C+D$ следует писать не концентрацию, а активность ионов

$$K = \frac{a_c \cdot a_d}{a_A \cdot a_B} \quad \text{Это выражение, в отличие от концентрационного выражения}$$

называется термодинамической константой.

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{– концентрационная константа авновесия.}$$

4. Ионное произведение воды. Шкала рН водных растворов

Вода, как нам известно является очень слабым электролитом, плохо проводит электрический ток $H_2O = H^+ + OH^-$

$$K_{дис} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$[H_2O]$ – есть молярная конц. недиссоциированных молекул воды. Молярная концентрация – это число молей в 1 литре, т.е. 1000 г. Число молей рассчитывают отношением

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000g}{18a.e} = 55,56 = [H_2O]$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Выражение $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ называется ионным произведением воды т.е., *произведение концентрации свободных H^+ и OH^- в чистой дистиллированной воде равно 10^{-14} , величина постоянная.*

ИП воды позволяет рассчитывать концентрацию ионов H^+ и OH^- в водных растворах и оценивать среду аналитических реакций.

Рассчитаем концентрацию ионов $[H^+]$ в дистиллированной воде

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad [H^+] = [OH^-] = X$$

$$[H^+] + [OH^-] = 10^{-14} = X^2 \quad X = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Следовательно, в дистиллированной воде $[H^+] = 10^{-7}$ $[OH^-] = 10^{-7}$ среда нейтральная.

Почти все аналитические реакции зависят от среды (т.е. наличия H^+ и OH^- больше, чем 10^{-7} г ион/литр.

Для удобства эти величины с большими степенями принято выражать в величинах рН. рН – это отрицательный логарифм молярной концентрации ионов водорода $pH = -\lg[H^+]$ для $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$

$$[H^+] + [OH^-] = 10^{-14} \quad pH = -\lg \cdot 10^{-7} = -(-7) \lg \cdot 10^{-7} = -7$$

$$(-) \lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg \cdot 10^{-14} \quad pH + pOH = 14$$

$$-\lg [H^+] + (-\lg [OH^-]) = -\lg \cdot 10^{-14}$$

При увеличении $[H^+] > 10^{-7}$, что равнозначно $pH < 7$, среда становится кислой, а в области $pH > 7$ среда щелочная

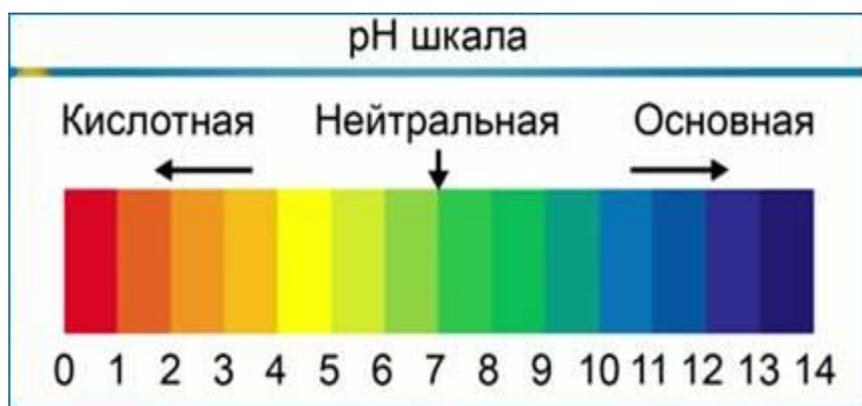


Рис.2.3

Ситуационные задачи

Задача: 1). $[H^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ рассчитать pH.



$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = -(\lg 2 + \lg \cdot 10^{-3}) = -(0,3 - 3) = -(-2,7) = 2,7$$

2). $pH = 10,5$ $[H^+] = ?$ $[H] = 10^{-10,5} = 10^{-11} \cdot 10^{+0,5} = 3,16 \cdot 10^{-11}$

3). $[H] = 5 \cdot 10^{-4}$ $pOH = 4 - \lg 5 = 4 - 0,7 = 3,3$

$pH = ?$ $pH = 14 - pOH = 14 - 3,3 = 10,7$

В аналитических справочниках величины K также приводятся в показателях

$$K_g \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pK = 5 - \lg 1,8 = 5 \lg 1,8 = 5 - 0,25 = 4,75$$

$$pK = -(-5 + \lg 1,8) = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,25 = 4,75$$

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1983
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Основные виды химической равновесии. Применение гетерогенной равновесии в аналитической химии.

ПЛАН

1. Гетерогенные равновесия. Выражения растворимости.
2. Произведение растворимости (K_S) и ионное произведение гетерогенной системы.
3. Факторы, влияющие на полноту осаждения катиона.
4. Факторы, влияющие на растворимость осадков.
5. Дробное осаждение.
6. Перевод одних малорастворимых соединений в другие.
7. Значение K_S для анализа.

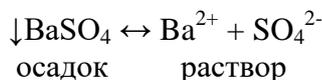
Цель лекции: формирование знания студентов о произведении растворимости её связи с растворимостью и факторах влияющих на растворимость и полноту осаждения.

Ключевые слова: гомогенная система, гетерогенная система, растворимость, произведения растворимости, константа сольволиза, ионное произведение, солевой эффект, дробное осаждение, содовая вытяжка.

1. Гетерогенные равновесия. Выражения растворимости.

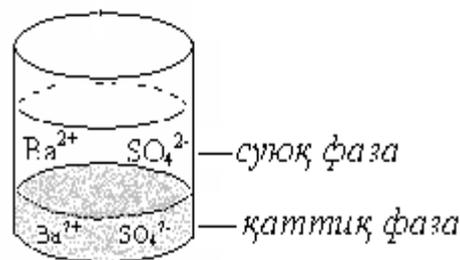
ЗДМ применим как к гомогенным, так и гетерогенным равновесиям. *Гомогенная система* – это система состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). *Гетерогенная система* – это система состоящая из нескольких фаз (из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз). В аналитической химии часто встречаются гетерогенные системы двух типов:

- а) Осадок в равновесии с раствором



- б) Две не смешивающиеся жидкие фазы
 I_2 (орг.фаза) \rightleftharpoons I_2 (водный раствор)

Растворимость – наибольшая масса вещества, растворимого в 100 см^3 воды ($\text{г}/100 \text{ см}^3$) или наибольшее количество молей вещества, растворимого в 1 дм^3 ($\text{моль}/\text{дм}^3$). Гетерогенные системы – это системы, состоящие из двух различных агрегатных фаз (газ-жидкость, жид-твер.тело и т.д.).



2. Произведение растворимости (K_S) и ионное произведение гетерогенной системы.

При выпадении осадка из раствора образуется гетерогенная система, состоящая из жидкой фазы раствора и твердой фазы осадка. Процесс осаждения является обратимым процессом



т.е. существует динамическое (подвижное) равновесие между осадком трудно растворимой соли (электролита) и ее ионами в растворе над осадком. Применив ЗДМ к гетерогенной системе, выводим очень важное для аналитической химии выражение произведения растворимости

$$K_P = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{BaSO}_4]$$

$[\text{BaSO}_4]$ – const, т.к. соль очень трудно растворима

$$K_p[\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Произведение двух постоянных величин $K_p[\text{BaSO}_4]$ величина постоянная и ее называют произведением растворимости или в современной литературе – константой растворимости сольволиза и обозначает индексом K_S или ПР.

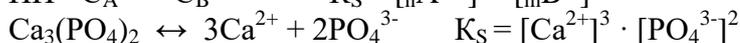
Понятие константы сольволиза (ПР) относится только к труднорастворимым электролитам, т.е. солям, растворимость которых меньше чем 10^{-2} моль/дм³. Значения K_S , рассчитанные для $t^\circ = 20^\circ\text{C}$, приводятся в справочных таблицах. Искать среди них K_S для NaCl так же бессмысленно, как искать константу хорошо диссоциирующей H_2SO_4 , так как NaCl не является осадком H_2SO_4 , как и все минеральные кислоты, является сильным электролитом.

Определение: Константа растворимости – есть произведение концентрации ионов в насыщенном растворе трудно растворимого электролита при комнатной температуре.

В отличие от ионного произведения, которое является произведением исходной, общей, не равновесной концентрации ионов в пересыщенном растворе $\text{ИП} = C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}$, в K_S входят равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе.

В общем виде для $A_n \cdot B_m \rightarrow nA^{+m} + mB^{-n}$

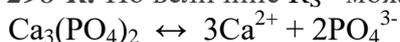
$$\text{ИП} = C_A^{+m} \cdot C_B^{-n} \quad K_S = [nA^{+m}]^n \cdot [mB^{-n}]^m$$



ИП – произведение концентрации осаждаемых ионов во всей гетерогенной системе или в ненасыщенном растворе без осадка.

При составлении выражения K_S коэффициент перед ионами уравнения диссоциации выносится в показатель молярной концентрации данного иона. При выражении концентрации через активность формула расчета ПР (или K_S) имеет вид $K_S = a_A^n \cdot a_B^m$. Более строгое определение ПР:

Константа растворимости – произведение активной равновесной молярной концентрации ионов малорастворимого электролита в степенях стехиометрических коэффициентов в пересыщенном растворе при температуре 298°K . По величине K_S можно рассчитать растворимость в моль/дм³

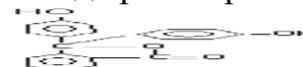


$$\begin{matrix} S & 3S & 2S^- \end{matrix} \quad K_S = [3S]^3 \cdot [2S]^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$$

S-растворимость в моль/дм³

$$S = \sqrt{\frac{K_S \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{3^3 \cdot 2^2}}$$

В общем виде растворимость

$$S = P$$


Из уравнения ПР видно, что чем больше концентрация ионов над осадком, тем больше получается. Следовательно, лучше растворимые электролиты одинакового состава имеют большую величину K_S и наоборот. Однако, такое рассуждение неверно при сопоставлении значения K_S осадков разного состава.

	K_S	S
AgCl	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-4}$

3. Факторы, влияющие на полноту осаждения катиона

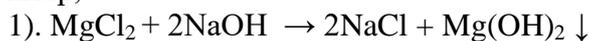
В аналитической химии добиваются наиболее полного осаждения определяемого катиона. Рассмотрим эти факторы.

Природа вещества (а именно, прочность, связи между катионом и анионом) тесно связана с радиусом и поляризуемостью ионов.

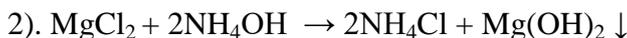
Пример:

	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄
Радиусы катионов в нм	0,104	0,120	0,138
Усиление поляризации электронного облака катиона →			
Растворимость моль/дм ³	5 · 10 ⁻³	5,7 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁵
K _S , ПР	2,5 · 10 ⁻⁵	3,2 · 10 ⁻⁷	1 · 10 ⁻¹⁰

Природа растворителя и осадителя. а) Трудно растворимые электролиты лучше растворимы в полярных растворителях с большой диэлектрической проницаемостью. б) полнота осаждения существенно зависит от степени ионизации электролита осадителя. Например,



Наблюдается много белого осадка, т.к. NaOH - сильный электролит, концентрации OH ионов в растворе более, чем достаточно ИП > K_S, следовательно, выпадает много осадка.



NH₄OH - слабое основание, следовательно, в данном случае в растворе имеется небольшое количество OH ионов (вследствие слабой диссоциации NH₄OH). По этой причине наблюдается образование небольшого количества осадка в виде мути.

3). В присутствии ионов NH₄⁺ образование осадка Mg(OH)₂ не наблюдается вообще, так как ионы NH₄⁺, связывая и без того малое количество ионов OH⁻ в плохо диссоциируемое соединение, подавляют диссоциацию NH₄OH до такой степени, что в растворе практически не остается свободных ионов OH⁻, осадок не образуется. Таким образом, Mg⁺² + NH₄OH + NH₄⁺ → осадок не образуется, потому что равновесие NH₄OH ← NH₄⁺ + OH⁻ смещается справа налево из-за избытка ионов аммония NH₄Cl → NH₄⁺ + Cl⁻ и не остается свободных OH ионов.

Температура. Как вам известно, понижение ее приводит к ухудшению растворимости твердых веществ. Значения K_S рассчитаны для комнатной температуры.

Влияние концентрации осадителя: pH раствора также влияет на полноту осаждения. 1) Выпадение осадка начинается только при достижении критической концентрации, когда ионное произведение равно значению K_S.

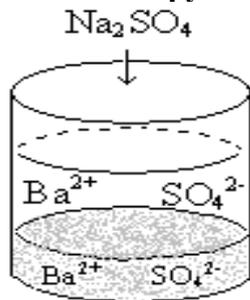
Таким образом:

а) При ИП = C_A · C_B < K_S = [A] · [B] а) Раствор ненасыщен, осадка нет.

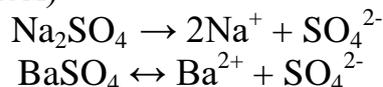
б) При ИП = C_A · C_B = K_S = [A] · [B] б) Начало образования осадка из раствора, насыщенного ионами.

в) При ИП > K_S. Раствор перенасыщен ионами А и В. Система становится гетерогенной (раствор-осадок).

Влияние хорошо растворимого электролита с одноименным ионом на полноту осаждения труднорастворимой соли.



Если в насыщенный раствор над осадком BaSO₄ добавить раствор Na₂SO₄, в котором SO₄²⁻ является одноименным с анионом осадка, можно заметить образование дополнительного количества осадка (помутнение раствора над осадком)



Следовательно, увеличение количества осадка происходит за счет смещения равновесия влево. Выпадение осадка будет продолжаться до установления нового химического равновесия, при котором опять же устанавливается равенство ИП=K_S.

Однако, при этом концентрация осаждаемого иона в растворе будет значительно меньше, чем в равновесии без участия одноименного иона.

Таким образом, добавление к насыщенному раствору труднорастворимой соли (электролита), хорошо растворимой соли с одноименным ионом приводит к понижению растворимости и без того труднорастворимого электролита. Отсюда следует вывод, что полнота осаждения повышается при введении в раствор избытка осадителя (содержащего одноименный ион).

4. Факторы, влияющие на растворимость осадка

Повышение температуры, как правило, приводит к улучшению растворимости твердых веществ.

Солевой эффект. Посторонние электролиты увеличивают растворимость осадка. Этот эффект объясняется влиянием ионной силы раствора и называется солевым эффектом. При добавлении в раствор над осадком $BaSO_4$ посторонних ионов (NH_4Cl , KNO_3 и т.д.) увеличивается ионная сила ($J_c = 1/2 \sum C_i Z_i^2$), что приводит к снижению активности ионов в растворе, при котором вместо равенства $K_S = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ следует использовать его термодинамическое выражение с учетом активности ионов

$$K_S = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = f_{Ba^{2+}} \cdot [Ba^{2+}] \cdot f_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]$$

отсюда $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_S(BaSO_4) / f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}$

Поскольку величина коэффициентов активности $f = a/c$ всегда меньше единицы, то произведение $f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} \ll 1$, $K_S < [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$. Частичное улучшение растворимости осадка происходит по той причине, что ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , имеющиеся в растворе до прибавления постороннего электролита, в окружении посторонних ионов проявляют меньшую активность. Иными словами, их слипанию и выпадению в осадок мешают посторонние ионы, добавленные в раствор над осадком. Таким образом, при добавлении в гетерогенную систему типа осадок-

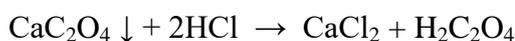
раствор постороннего электролита, растворимость осадка улучшается вследствие солевого эффекта.

Зависимость растворения от константы диссоциации продукта растворения осадка.



$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} > K_d = 4 \cdot 10^{-7}$$

$CaCO_3$ растворим даже в слабой кислоте (CH_3COOH) по той причине, что при растворении образуется еще более слабый электролит H_2CO_3 , распадающийся на H_2O и CO_2



$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_d(H_2C_2O_4) > K_d(H_2CO_3)$$

CaC_2O_4 не растворим в CH_3COOH , так как CH_3COOH является более слабым электролитом, чем продукт растворения $H_2C_2O_4$.

5. Дробное осаждение

Это последовательное осаждение и разделение катионов, основанное на различии значений K_S их осадков.

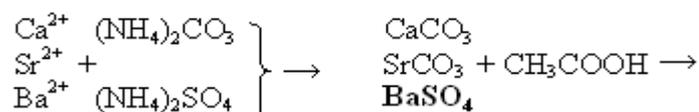
Например, Петерсон, исходя из величин K_S сульфатов, карбонатов и оксалатов катионов III группы, предложил следующие способы их разделения:

1. Осадить и отделить карбонаты III группы и растворить их в уксусной кислоте.

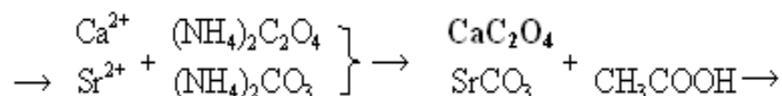
Величина K_S

	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Ba^{2+}	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Sr^{2+}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Ca^{2+}	$6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

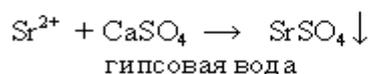
2. К смеси катионов III группы добавить смесь осадителей сульфата и карбоната аммония, разделив осадок от раствора. На осадок действуют уксусной кислотой.



3. К центрифугату, содержащему ионы Ca^{+2} и Sr^{+2} , действуют смесью осадителей ацетата карбоната аммония. К осадку добавляют CH_3COOH .



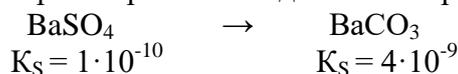
4. Из центрифугата открывают катион стронция, действуя гипсовой водой.



Заключение: В соответствии с величинами K_S сначала осаждают и разделяют BaSO_4 , затем CaC_2O_4 , в конце Sr^{+2} открывают гипсовой водой.

6. Перевод одних малорастворимых соединений в другие

Перевод менее растворимого осадка в более растворимый провести труднее, пример:



Для этого используют так называемую содовую вытяжку, т.е. обрабатывают BaSO_4 горячим насыщенным раствором Na_2CO_3 несколько раз. При этом вследствие солевого эффекта, то есть частичного улучшения растворимости BaSO_4 , ионы Ba^{+2} переходят в раствор и образуют осадок с карбонат (CO_3^{2-}) ионом BaCO_3 . Из условия образования осадка известно, что исходя из:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{S(\text{BaSO}_4)} \quad [\text{Ba}^{2+}] = K_S(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}]$$

Для выпадения осадка BaCO_3 необходимо следующее условие:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_{S(\text{BaCO}_3)} \quad [\text{Ba}^{2+}] > K_S(\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}]$$

Подставив выражение $[\text{Ba}^{2+}]$ из первого в последующее уравнение, имеем:

$$K_{S(\text{BaSO}_4)} / [\text{SO}_4^{2-}] > K_{S(\text{BaCO}_3)} / [\text{CO}_3^{2-}] \text{ отсюда следует}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] > K_{S(\text{BaCO}_3)} / K_{S(\text{BaSO}_4)} = 4 \cdot 10^{-9} / 1 \cdot 10^{-10} = 4 \text{ раза}$$

Следовательно, для перевода $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3$ необходим четырех кратный избыток $[\text{CO}_3^{2-}]$ в растворе над осадком BaSO_4 .

Для аналогичного перевода $\text{AgJ} \rightarrow \text{AgCl}$ потребовалось бы $[\text{Cl}^-] / [\text{J}^-] > K_{S(\text{AgCl})} / K_{S(\text{AgJ})} = 10^{-10} / 10^{-16} = 10^6$ избыток хлорид ионов Cl^- над осадком AgJ более, чем в миллион раз, что практически невозможно осуществить. Следовательно, перевод $\text{AgJ} \rightarrow \text{AgCl}$ невозможен.

7. Значение K_S для анализа

1. С помощью табличных данных K_S можно предсказать критическую концентрацию ионов, выше которых происходит их выпадение в осадок.

2. Пользуясь данными K_s , можно подобрать условия для перевода одних осадков в другие.

Используя величину K_s , можно рассчитать растворимость труднорастворимого электролита, т.е. концентрацию ионов в насыщенном растворе над осадком.

4. Зная факторы, влияющие на полноту осаждения, можно добиться наиболее полного осаждения анализируемого иона.

5. Зная условия растворения осадка и факторы, влияющие на растворимость, можно прогнозировать растворение и подобрать условия для полного растворения вещества.

Вопросы и ситуационные задачи

1. Растворимость электролита. Назовите факторы, повышающие и понижающие растворимость.

2. Напишите формулу расчета растворимости осадка Ag_2CrO_4 .



3. Сущность солевого эффекта?

4. Почему ацетат кальция CaC_2O_4 не растворяется в уксусной и растворяется в соляной кислоте (HCl)?

5. 1 литр насыщенного раствора $PbCrO_4$ содержит $4,4 \cdot 10^{-5}$ г хромата свинца. Рассчитайте K_s хромата свинца.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya khimiya. Chast 1, 2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.

2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008

3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982

2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия", 1979 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>

2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>

3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>

4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 4

Окислительно-восстановительные равновесия в химической системе. Факторы влияющие на ОВР. Уравнение Нернста.

План:

1. Реакции окисления и восстановления (О.В.Р.). Стандартный потенциал.

2. Направления реакции окисления-восстановления. Равновесный потенциал.

3. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.

4. Факторы влияющие на направление ОВР.

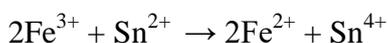
5. Применение реакции ОВ в химическом анализе.

Цель лекции: дать студентам знания по предсказанию направления реакции окисления-восстановления, зависимости константы равновесия реакции окисления-восстановления от величины электродвижущей силы реакции. Применение реакции окисления и восстановления в химическом анализе.

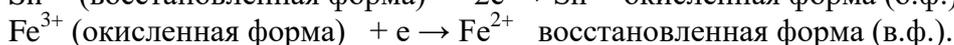
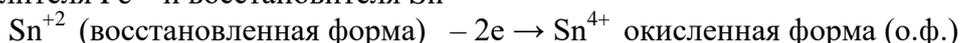
Ключевые слова: окислитель, восстановитель, редокс пара, реальный потенциал, стандартный потенциал, электро движущая сила, уравнение Нернста, константа равновесия окисления - восстановления

1. Реакции окисления и восстановления (О.В.Р.). Стандартный потенциал.

Многие методы химического анализа лекарственных веществ основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций, в которых происходят взаимодействия веществ, сопровождающиеся передачей электронов. Восстановители при этом окисляются, отдавая электроны, окислители восстанавливаются, принимая их. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Восстановитель при отдаче электронов превращается в свою окисленную норму, окислитель при их приеме – в свою очередь, восстановленную форму. (рис.1). Например, реакция



может быть описана двумя полуреакциями, в которых происходят превращения формы окислителя Fe^{3+} и восстановителя Sn^{2+}



6.1-рисунок

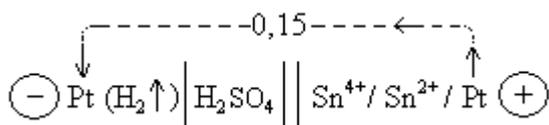
Окисленная форма (о.ф.), принимая электрон, превращается в восстановленную форму (в.ф.). Они составляют одну окислительно-восстановительную редокс-пару. В редокс-паре ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) восстановленная форма Sn^{2+} превращается в окисленную Sn^{4+} , отдавая 2 электрона. В любой окислительно-восстановительной реакции участвует не менее двух редокс-пар, т.е., не менее одного окислителя и не менее одного восстановителя. В выше приведенной реакции Fe^{3+} и Sn^{2+} являются соответственно сильным окислителем и восстановителем, из них получается более слабый окислитель Sn^{4+} и восстановитель Fe^{2+} . Здесь наблюдается аналогия с кислотно-основными реакциями, при которых образуются более слабые по сравнению с исходными кислоты и основания.

Возможность прохождения окислительно-восстановительной реакции определяется химической активностью редокс-пары, участвующей в ней. Химическая активность редокс-пары характеризуется величиной стандартного (нормального) окислительно-восстановительного потенциала (редокс потенциала) E^0 .

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пар, содержащих растворимые формы – это разность потенциалов, возникающая между

стандартным водородным и неактивным электродом, опущенным в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одной редокс-пары (при 25⁰С и активность компонентов пары, равных 1 моль/дм³).

Например, для определения потенциала пары Sn⁴⁺/Sn²⁺ составляет гальванический элемент



потенциал пары $E^0 \text{ Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} = -0,156$ вольт

Стандартные потенциалы определены для многих редокс-пар, некоторые из них приведены в таблице. При увеличении алгебраической величины $-E^0$ увеличивается сила окислителя и, соответственно, уменьшается сила восстановителя. В каждой паре наблюдается сочетание более сильного окислителя с менее сильным восстановителем и, наоборот, более сильного восстановителя с менее сильным окислителем. Так, в редокс паре $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ и $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ с потенциалами +1,51 и +1,33 в соответственно MnO_4^- более сильный окислитель, чем CrO_4^{2-} , а Cr^{3+} более сильный восстановитель, чем Mn^{2+} . Для демонстрации относительной силы окислительно-восстановительных свойств проведем 3 опыта. В три пробирки налиты 3 окислителя: растворы перманганат калия, дихромат калия и сульфата железа (III). Для создания кислой среды нальем равные количества растворов серной кислоты и прибавим раствор йодида калия. Появление красно-бурой окраски указывает на выделение молекулярного йода, в результате окисления йодид иона, до молекулярного йода. В следующие 3 пробирки, содержащие те же окислители, наливаем раствор другого восстановителя бромида калия. При этом окраска от молекулярного брома наблюдается только в первых двух пробирках, а в третьей пробирке окраска брома не наблюдается. Следовательно, реакция не пошла. В следующие 3 пробирки с теми же окислителями добавим раствор хлорида калия. Выделение пузырьков газообразного хлора наблюдается только в первой пробирке.

№	Восстановители		KJ	KBr	KCl
	$E^0 \rightarrow$				
	Окислители $\downarrow E^0$		0,54	1,09	1,36
1	KMnO_4	1,51	J_2	Br_2	Cl_2
2	K_2CrO_7	1,33	J_2	Br_2	—
3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,77	J_2	—	—

Результаты проведенного опыта объяснимы при сопоставлении величин стандартных редокс-потенциалов. Ион перманганата является наиболее сильным среди взятых окислителей

$$E^0_{\text{KMnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 > E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 > E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77$$

Поэтому перманганат ион окисляет все галогенид ионы.

Аналогичным образом наиболее сильный: восстановитель йодид ион реагирует со всеми выбранными окислителями, окисляясь до молекулярного йода.

$$E^0_{\text{J}_2 / 2\text{J}} = 0,54 < E^0_{\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-} = 1,09 < E^0_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} = 1,36$$

Следует отметить, что в числителе дробного индекса стандартного потенциала всегда приводится окисленная форма, а в знаменателе восстановленная форма. Редокс-пары представляют собой сопряженные между собой окислитель и восстановитель. Каждый окислитель, восстанавливаясь, превращается в сопряженный с ним восстановитель.

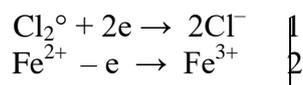
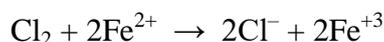
Сравнивая величины E^0 редокс-пар можно определить принципиальную возможность протекания окислительно-восстановительной реакции по правилу:

Окисленная форма редокс-пары с большей величиной стандартного потенциала окисляет восстановленную форму редокс-пары с меньшим значением E° и наоборот.

Пример 1.

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 < E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,36 \text{ в}$$

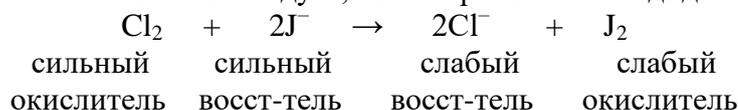
Из сопоставления стандартных потенциалов следует, что роль окислителя должна выполнять форма Cl_2 , так как $E_{\text{Cl}_2/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ а восстановителя Fe° , т. к. потенциал меди больше, чем потенциал железа. Реакция при этом имеет вид



Пример 2.

$$E_{\text{Cl}_2^{\circ}/2\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,36 > E_{\text{I}_2^{\circ}/2\text{I}^-}^{\circ} = 0,54$$

Из сопоставления следует, что хлор окисляет йодид ион.



2. Направления реакции окисления-восстановления. Равновесный потенциал.

Направление протекания реакции зависит от знака электродвижущей силы (ЭДС)

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}}^{\circ} - E_{\text{восст.}}^{\circ}$$

Если ЭДС больше нуля, протекает прямая реакция, если ЭДС меньше нуля, реакция идет в обратную сторону. В случае взаимодействия Fe и Cu^{2+} $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34$; $\text{ЭДС} = +0,34 - (-0,44) = +0,78$. Чем больше величина ЭДС, тем энергичнее протекают взаимодействия. Однако есть исключения, поскольку скорость реакции зависит также от ряда других факторов. Например, ЭДС реакции взаимодействия щавелевой кислоты с перманганатом калия в кислой среде составляет

$$\text{ЭДС} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}}^{\circ} = 1,51 - (-0,49) = 2 \text{ вольта}$$

а в реакции хлорида железа (III) и йодида калия

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0,77 - (0,54) = 0,23 \text{ вольта}$$

Последняя протекает мгновенно, а первая имеет небольшую скорость, даже при нагревании. Такое различие в скоростях зависит от различного состояния элементов, изменяющих степень окисления. Марганец и углерод входят в состав сложных ионов, а ион железа (III) и йодид ион являются простыми ионами.

Различают стандартный и равновесный редокс потенциалы. **Стандартный потенциал** - это потенциал, измеренный по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода в ниже следующих условиях: 1).концентрации окислителя и восстановителя равны между собой; 2).концентрация, точнее активность иона водорода равна 1 моль/дм, т.е. рН=0. **Редокс потенциалы** для остальных случаев, не отвечающих стандартным условиям (т.е. [окс] = восст. = 1 моль), называются **равновесным потенциалом** и рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E_p = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{окс}}^b}{a_{\text{восст.}}^c}$$

где E° - стандартный редокс потенциал, F - постоянная Фарадея, $F=9,65 \cdot 10^4$ кулон.

R - молярная газовая постоянная $R=8,3$ Дж/моль, T - абсолютная температура, n - число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления; $a_{\text{восст.}}$ и $a_{\text{окис.}}$ - активность восст. и окис. формы для данной редокс-пары (c, v) - коэф. в уравнении полуреакции.

Подставив в уравнение Нерста значения F и R (для 20°C) и преобразовав натуральный логарифм в десятичный, получим:

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{окс}}^B / a_{\text{восст.}}^C$$

При $a_{\text{окс}}^B = a_{\text{восст.}}^C$ данное выражение преобразуется в $E = E^0$, равновесный окис/восст. потенциал системы при этом равен стандартному. В этом случае, когда одна из форм является твердой или газообразной, в уравнение подставляют только значение активности формы, находящийся в жидкой фазе. Например, для пар $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$; $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ уравнение Нерста имеет вид

$$E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad E = E^0 - 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{Cl}_2}$$

Знак (+) или (-), стоящий после E^0 , определяется принятием (+) или отдачей (-) электронов в процессе окисления-восстановления. Если при переходе одной формы в другую (одной и той же редокс-пары) принимают участие ионы или молекулы воды (при наличии у одной из форм атомов кислорода), то их также вводят в состав форм окисленной и восстановленной формы. Окончательный состав форм устанавливают после составления электронно-ионных уравнений процессов окисления или восстановления.



тогда $E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$

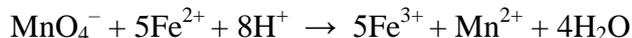
Концентрация воды считается постоянной и ее не вводят в формулу расчета потенциала. Обычно вместо активности используют значения концентрации, поскольку коэффициенты активности обеих форм близки и они взаимно сокращаются. Таким образом, для предсказания направления реакции необходимо вычислить величину ЭДС по разности $E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0$.

Знак ЭДС однозначно указывает на возможность направления данной реакции в предсказуемом направлении, а ее величина ЭДС, большая, чем 0,4, указывает на вероятность протекания реакции с достаточно большой скоростью. Для предсказания направления протекания реакции необходимо сравнивать величины стандарт потенциалов, редокс-пар и надо помнить, что **окисленная форма редокс-пары с большим алгебраическим значением E^0 всегда окисляет восст. форму редокс-пары с меньшим E^0 .**

3. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Как следует из выше изложенного, вероятность направления реакции окисления-восстановления существенно зависит от величины ЭДС. Глубина и полнота протекания химических реакций, в свою очередь, определяется константой равновесия данной химической реакции. Следовательно, величина константы равновесия реакций должна определяться стандартными потенциалами окислителя и восстановителя.

Выведем уравнением связывающие константу реакции с величинами стандартных потенциалов редокс-пар, участвующих в данной реакции на следующем конкретном примере



Применив закон действующих масс:

$$K_p = [\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8$$

Равновесные редокс потенциалы:

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,059/5 \cdot \lg [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059/1 \cdot \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

По мере протекания реакции слева направо концентрация перманганат ионов будет уменьшаться пропорционально увеличению концентрации ионов марганца, что приводит к уменьшению равновесного потенциала редокс-пары. Равновесный потенциал редокс-пары ионов железа наоборот увеличивается, так как с течением реакции увеличивается концентрация окисленной формы железа (III) и уменьшается концентрация ионов железа (II).

В момент наступления химического равновесия потенциалы обеих пар станут равными между собой, следовательно,

$$1,51 + 0,059/5 \cdot \lg[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] = 0,77 + 0,059/1 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

Преобразовав, получим:

$$1,51 - 0,77 = 0,059/1 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] - 0,059/5 \cdot \lg[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] = 0,059/5 (5 \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] - \lg[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

Разницу логарифмов можно написать как отношение

$$(1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = \lg[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8$$

или для общего случая

$$(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059 = \lg K \quad \text{или} \quad K = 10^{(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059}$$

где E – стандартный потенциал окислителя или восстановителя. n – число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее кратное из числа отданных или принятых в процессе окисления-восстановления электронов, (т.е. сбалансированное число элект-ронов)).

Таким образом, зная стандартный потенциал редокс-пар и рассчитав величину K_p , можно предсказать полноту или вероятность полноты протекания реакции окисления-восстановления. Для рассмотренного примера:

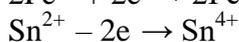
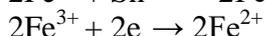
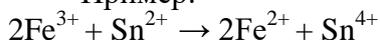
$$\lg K = (1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = 0,74 \cdot 5 / 0,059 = 3,70 / 0,059 = 61 \quad K = 10^{+61}$$

Это значит, что данная реакция протекает полностью, т.е. до конца.

3. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.

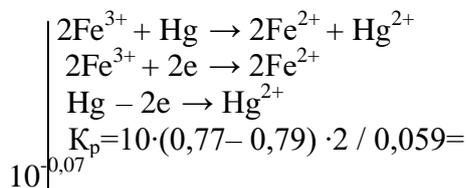
Направление и полноту окислительно-восстановительной реакции при взаимодействии двух редокс-пар легко определить, рассчитав константу ее равновесия. Если значение константы больше единицы, то реакция протекает в направлении образования ее продуктов, если константа меньше единицы – реакция протекает в сторону образования исходных веществ (т.е. обратно).

Пример:



$$K_p = 10 \cdot (0,77 - 0,15) \cdot 2 / 0,059 = 10^{+21}$$

$K = 10^{+21}$ это большая величина, поэтому данная реакция идет быстро до конца

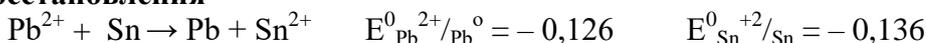


ЭДС = - 0,02
Величина K_p очень маленькая, знак ЭДС отрицателен.
Реакция не идет или пойдет в обратном направлении.

Полнота протекания окислительно-восстановительных реакций зависит от величины константы равновесия. Реакции, проходящие практически полностью, должны иметь константу, больше 10^8 (это возможно при условии связывании 99,99% исходных веществ). При этом в уравнении $(E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}) \cdot n / 0,059 \geq 8$, а это достигается при условии $E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}} = 0,48$, при $n=1$ или ЭДС=0,26 при $n = 2$.

4. Факторы влияющие на направление ОВР.

1. Влияние концентрации веществ на направление реакции окисления-восстановления



$$-0,126 > -0,136 \quad \text{ЭДС} = -0,126 - (-0,136) = 0,01 \text{ вольт}$$

следовательно, Pb^{2+} может окислить Sn^0 до Sn^{2+} .

Однако ЭДС небольшая, поэтому такая реакция проходит не полностью и не до конца. При уменьшении концентрации Pb^{2+} эта реакция пойдет в обратном направлении.

Приведем расчетное доказательство констант равновесия:

$$1. \text{ При достаточной концентрации } \text{Pb}^{2+} \quad \text{ЭДС} = (-0,126 - (-0,136)) = 0,01 \text{ В}$$
$$K_p = 10^{(E_{\text{окисл.}}^{\circ} - E_{\text{восст.}}^{\circ}) \cdot n / 0,059} = 10^{[-0,126 - (-0,136)] \cdot 2 / 0,059} = 10^{0,02 \cdot 2 / 0,059} = 10^{0,34}$$

$\text{antlog } 0,34 = 2,2$ следовательно, $K=2,2$.

Реакция идет в направлении образования продуктов реакции, однако не до конца, поскольку ЭДС данной реакции не велика – 0,01, следовательно, константа равновесия тоже небольшая.

2. При уменьшении концентрации Pb^{2+} в 10 раз потенциал редокс-пары уже не будет равен стандартному значению, следовательно, нужно рассчитать равновесное значение потенциала по уравнению Нерста.

$$E = E^{\circ} + 0,059/n \cdot \lg [\text{Pb}^{+2}] / [\text{Pb}^{\circ}] = -0,126 + 0,059/2 \cdot \lg 1/10 = -0,126 - 0,03 = -0,156$$
$$\text{ЭДС} = -0,156 - (-0,136) = -0,020 \text{ В}$$

Изменение знака ЭДС указывает на то, что реакция пойдет в обратном направлении

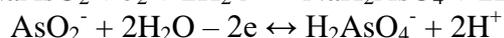
$$\lg K = [-0,156 - (-0,136)] \cdot 2 / 0,059 = (-0,026) \cdot 2 / 0,059 = -0,68$$

$$K = 0,21 < 1$$

Таким образом, отрицательный знак ЭДС, а также величина константы равновесия ($K < 1$) указывает, что при уменьшении концентрации Pb^{2+} реакция идет в обратном направлении.

2. Влияние pH раствора на направлении реакции окисления-восстановления

Равновесие реакций окисления-восстановления можно сместить в ту или иную сторону обычными приемами, увеличивая концентрацию исходных веществ (как это указано выше), продуктов реакции, изменяя pH среды. Например, реакция взаимодействия метаарсинита натрия с йодом.



$$E_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{AsO}_2^-}^{\circ} = 0,56 \quad E_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^{\circ} = 0,54$$

$$\text{ЭДС} = 0,54 - 0,56 = -0,02$$

Знак ЭДС отрицателен $K_p = 10^{-0,68}$, $K < 0,21$, поэтому реакция в кислой среде скорее пойдет справа налево, если не связывать выделившиеся ионы водорода. Для смещения равновесия вправо следует увеличить щелочность, что достигается введением в реакцию гидрокарбоната натрия



При добавлении NaHCO_3 концентрация $[\text{H}^+]$ уменьшается до 10^{-8} . Следовательно, изменяется равновесный потенциал редокс-пары мышьяка.

$$E_p = E^{\circ} + 0,059/n \cdot \lg [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{H}^+]^2 / [\text{AsO}_2^-] = 0,56 + 0,059/2 \cdot \lg [10^{-8}]^2 = 0,56 + 0,03 \lg 10^{-16} = 0,56 - 16 \cdot 0,03 = 0,09$$

$$\text{ЭДС} = 0,54 - 0,09 = 0,47$$

Следовательно, реакция пойдет в направлении образования Арсинат-иона, т.е. окраска J_2 исчезает

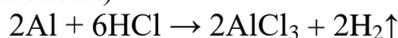
$$\lg K = 0,47 \cdot 2 / 0,059 = 15,7$$

константа равновесия становится равной $5 \cdot 10^{15}$ и прямая реакция протекает до конца.

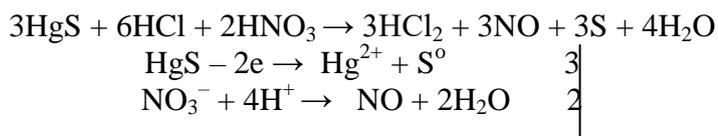
5. Применение реакции окисления-восстановления в химическом анализе

Реакции окис-восст. применяются при растворении металлов и сплавов, стабилизации растворов, обнаружения и количественного определения.

1). Растворение металлов, сплавов, осадков часто основано на окислительно-восстановительной реакции. Например, анализ сплавов проводят после растворения в кислотах (окисления металла до катиона)



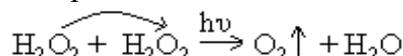
Не растворимые сульфиды и оксиды металлов переводят в раствор воздействием окислителя



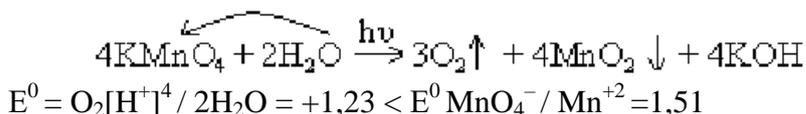
2). Приготовление и стабилизацию растворов легко окисляющихся или восстанавливаемых аналитических реагентов часто также осуществляют с помощью окислителей. Например, в растворы солей с целью предупреждения окисления Fe(II) до III вводят восст. аскорбиновую кислоту или металлическое железо. В растворы солей Hg(II) с той же целью добавляют металлическую ртуть



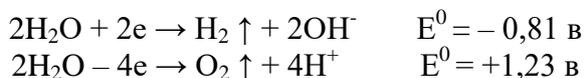
Ряд растворов сильных окислителей (перманганата калия и пероксида водорода) хранится в склянках из темного стекла для предупреждения возникновения фотохимических реакций. Например, пероксид водорода под действием света может вступать в реакцию диспропорционирования



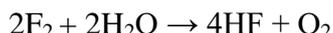
Перманганат калия под действием света вступает в реакцию с водой, выступающей в роли восстановителя



3). Возможность приготовления водных растворов веществ ограничивается явлением редокс амфотерности воды, которая может выполнять роль как окислителя, так и восстановителя.



Нельзя приготовить водные растворы наиболее сильных окислителей, например, F₂ (E⁰ = +2,9) при растворении газообразного фтора в воде образуется фтороводород и выделяется газообразный кислород



По этой причине не устойчивы йодные растворы перманганата калия.

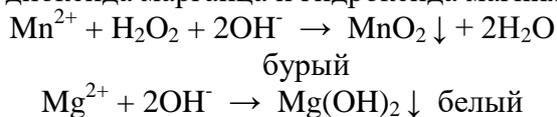
Следовательно, окислители с потенциалом E⁰ > 1,23 восстановители с потенциалом E⁰ < 0,81 могут вступать в соответствующие реакции с водой, а поэтому их водные растворы приготовить совершенно нельзя или они будут нестабильны. Например, нельзя приготовить водный раствор фтора, так как при растворении его в воде образуется HF и выделяется кислород



Водный раствор хлора нестабилен. Наиболее устойчивы растворы брома или йода. Не существуют растворы, содержащие ионы Co(III). Раствор перманганата стабилен лишь определенное время. Разбавленные растворы дихромата калия наоборот, очень стабильны. Существование в растворах окислителей и восстановителей определяется величинами потенциалов соответствующих окис-восст. пар. Только при условии равенства потенциалов пар (E⁰_о ≈ E⁰_в) они могут одновременно находиться в одном растворе. Обычно присутствие в растворе восстановителя свидетельствует об отсутствии окислителя и наоборот. Так, ионы-восстановители Fe(II), J⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, Sn²⁺ не могут существовать с ионами-окислителями MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, Fe³⁺. Данное положение необходимо учитывать при проведении анализа.

4). Разделение веществ часто приводят с помощью окислительно-восстановительных реакций, при этом используются различные окислительно-восстановительные свойства

веществ. Например, разделить катионы марганца (II) и магния с помощью гидроксид ионов сложно из-за одинаковой растворимости образующихся гидроксидов марганца (II) и магния в хлориде аммония и соляной кислоты, но, воздействуя смесью щелочи и перекиси водорода, получают осадки диоксида марганца и гидроксида магния

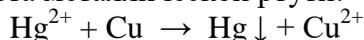


Гидроксид магния растворим в присутствии хлорида аммония, а диоксид марганца – не растворяется.

Обнаружению калия обычно мешают ионы аммония, вступающие в однотипные реакции. Аммоний можно перевести в NH_4NO_3 и удалить внутримолекулярной окислительной реакцией:



5). Важнейшей областью применения окислительно-восстановительных реакций является обнаружение катионов и анионов, способных вступать в реакции, проявляя аналитические эффекты. Например, ртуть(II) обнаруживают реакцией с медью по появлению на ней блестящего налета металлической ртути:



Марганец (II) обнаруживают реакцией окисления до MnO_4^- , имеющего малиновый цвет, хром (II) обнаруживают реакцией окисления до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с оранжевой окраской, йодид ион – реакцией его окисления до триодида иона, образующий с крахмалом комплекс синего цвета.

Вопросы и ситуационные задачи

1. Напишите О.В. реакцию между редокс-парами $E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-} = 0,54$; $E^0_{(\text{HCHO}+2\text{H}^+)/\text{CH}_3\text{OH}} = 0,19$.
2. Рассчитайте K_p для О.В. реакции между редокс-парами $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = 0,56$ и $E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77$.
3. Напишите уравнения реакции обнаружения иона Mn^{2+} , которые основаны на окислительно-восстановительных свойствах.
4. Составьте схему разделения и обнаружения катионов магния и марганца из их смеси.
5. Подберите коэффициенты для следующей реакции $\text{MnO}_4^- + \text{J}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$ и рассчитайте ЭДС, если $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$ и $E^0_{\text{JO}_3^-/\text{J}^-} = 1,08$.
6. Чему равно отношение молярных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ в растворе, если равновесный окислительно-восстановительный потенциал системы равен 1,87 в, а стандартный потенциал g 1,84 в.



Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya khimiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия", 1979 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>

2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>

3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>

4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 5

Равновесия комплексообразования. Факторы влияющие на комплексообразования.

ПЛАН

1. Комплексные соединения. Классификация комплексных соединений.
2. Равновесия в растворах комплексных соединений. Условные константы устойчивости
3. Факторы влияющие на процесс комплексообразование.
4. Образование комплексных соединений с органическими реагентами. Хелатные соединения.
5. Применение комплексов в химическом анализе.

Цель лекции: расширить знания студентов о классификации комплексных соединений, константе нестойкости и устойчивости комплексов. Факторы влияющие на процесс комплексообразование. Хелатные соединения. Применение комплексов в химическом анализе.

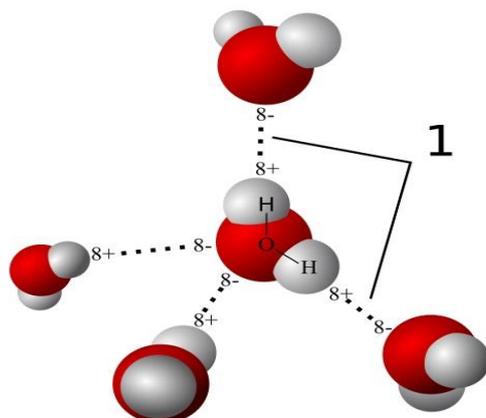
Ключевые слова: координационные, молекулярные комплексы, теория Вернера, дентатность, координационное число, центральный атом, внешние, внутренние сферы, хелаты, правила Чугаева, хелатный эффект.

1. Комплексные соединения. Классификация комплексных соединений.

Комплексные (координационные) соединения широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине. Так, хлорофилл – это комплексное соединение магния с порфиринами, гемоглобин содержит комплекс железа (II) с порфириновыми циклами. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов.

Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин B₁₂ (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д. В широком смысле почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями.

Часто при получении лекарственных препаратов на основе фармакологически активных комплексных соединений удается понизить токсичность как металла, так и лигандов, связанных в комплексе, и модифицировать в желаемом направлении их



биологическую активность. Так весьма ядовитый цианид калия теряет свою токсичность при связывании в ферроцианид (желтая кровяная соль) или в феррицианид (красная кровяная соль) калия.

Следует отличать **молекулярные комплексы** – образованные нейтральными молекулами, обычно не содержащими металлы, например, бензола с йодом, хинона с гидрохином и т.д. от **координационных комплексных соединений**.

Основателем координационной теории комплексных соединений, является швейцарский химик Альфред Вернер, за работы в этой ему в 1913 г. присуждена Нобелевская премия

Название «комплексное соединение» впервые встречается у немецкого химика В.Оствальда.

Комплексные (координационные) соединения образуют как металлы, так и неметаллы. В аналитической химии чаще всего используют **комплексные соединения металлов (координационные соединения металлов)**.

Комплексное соединение (сокращенно комплекс) состоит из атома **металла комплексообразователя** М, с которым связаны лиганды (старое название адденды) L. Атом М и лиганды L образуют **внутреннюю сферу комплекса**. Внутренняя сфера при написании формулы комплекса заключается в квадратную скобку. Лигандами могут быть нейтральные молекулы (обычно основного характера), отрицательно заряженные анионы (**ацидогруппы**).

Строение комплексного соединения



3

7.2-рисунок

Простые положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают. Если внутренняя сфера комплекса несет отрицательный или положительный заряд, то для компенсации этого заряда необходимы ионы, образующие **внешнюю сферу**. Во внешней сфере могут находиться не только ионы, но и нейтральные молекулы, очень часто молекулы воды.

Примеры: а). $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ тригидратгексацианоферрата (II) калия. Здесь в роли атома металла комплексообразователя выступает железо (II), в роли лигандов – цианогруппы. Ион железо (II) и шесть цианогрупп образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, что и обозначено квадратной скобкой. Во внешней сфере в данном случае находятся четыре катиона калия K^+ (они компенсируют заряд внутренней сферы $[Fe(CN)_6]^{4-}$) и три кристаллизационные молекулы воды.

б). В комплексах платины (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl$ в первом соединении внешняя сфера отсутствует, поскольку внутренняя сфера комплекса электрически нейтральна. Во втором соединении во внешней сфере находятся два катиона K^+ , поскольку внутренняя сфера $[PtCl_4]^{2-}$ имеет отрицательный заряд. В третьем

соединении во внешней сфере имеются два хлорид иона Cl^- , так как внутренняя сфера комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ заряжена положительно.

Нейтральные молекулы (но не ионы), находящиеся во внешней сфере, называют (за исключением молекул воды или другого растворителя) *клатратными* молекулами, а сами такие соединения – *клатратными соединениями* (соединения включения).

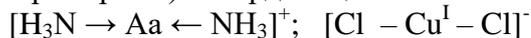
Например, в комплексе никеля состава $\text{NiJ}_2 \cdot 10\text{A}$, где А – молекула карбамида $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$. Имеется десять молекул карбамида, однако только шесть из них входят внутреннюю сферу комплекса. Четыре остальные молекулы карбамида и две йодид иона образуют внешнюю сферу. Эти четыре внешнесферные молекулы карбамида являются клатратными молекулами. Состав комплекса в целом можно представить следующим образом $[\text{NiA}_6\text{J}_2 \cdot 4\text{A}]$.

Лиганд L образует с металлом комплексообразователем М *коорди-национную связь* различной химической природы (ионная, ковалентная полярная; по происхождению – донорно-акцепторная, дативная). Коорди-национная связь может быть одинарной, двойной, тройной. Коорди-национную связь металл-нейтральный лиганд обозначают стрелкой, направленной от лиганда к металлу $\text{Aq} \leftarrow \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}$, $\text{Pt} \leftarrow \text{P}(\text{CH}_3)_3$.

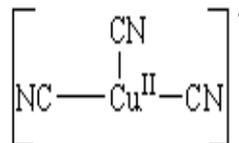
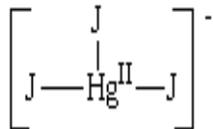
Координационную связь металл-ацидогруппа обозначают чертой без стрелки $\text{M} - \text{N}$, $\text{Fe} - \text{CN}$, $\text{Aq} - \text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}^{\text{V}} - \text{Cl}$.

Координационное число центрального атома – это число координационных связей, образуемых атомом металла-комплексообразователя с лигандами. Координационное число может иметь значения от 2 до 12. Наиболее часто встречаются координационные числа 2, 4, 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже. Обычно координационное число металла-комплексообразователя выше его степени окисления.

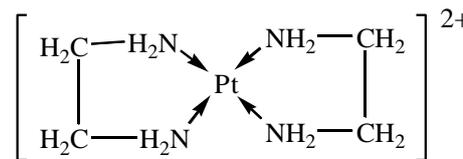
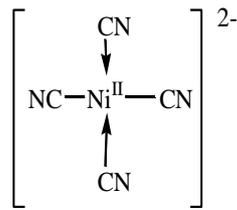
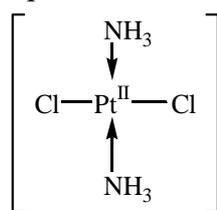
Примеры: а). Координационное число 2



б). Координационное число 3



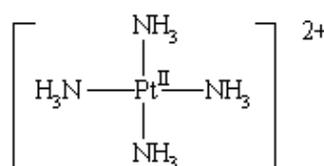
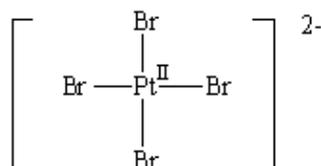
д). Координационное число 4



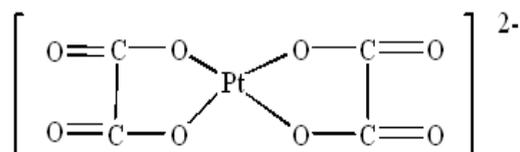
Число координационных связей, образуемых *одним и тем же лигандом с одним атомом металла-комплексообразователя называется дентат-ностью*. Лиганды могут быть моно-, би, три и полидентатными.

К *монодентатным* лигандам относятся анионы F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NO^- , SCN^- , нейтральные молекулы с одним донорным атомом NH_3 , амины, молекулы воды и т.д. Они обычно образуют только одну координационную связь (если исключить мостиковые связи).

Связь в следующих комплексах квадратного строения:



Бидентатные лиганды:



Пентадентатную координацию может осуществить анион этиледиаминатриуксусной кислоты $^-\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, гексадентатную ЭДТУК $(^-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$.

Иногда понятие координационного числа центрального атома М или дентатности лиганда формально становится неопределенным, например, в ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – дициклопентадинилжелезе (C_5H_5 – однократно депротонированная молекула циклопентадилена C_5H_6).

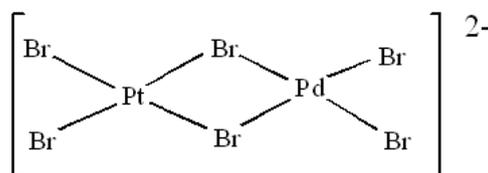


Здесь атомы металла (Fe и Cr) связаны не каким-то определенным донорным атомом лиганда, а целиком со всем лигандом. Подобные соединения называют *седвичевыми соединениями* или *ароматическими комплексами металлов*. Это частный случай π -комплексов.

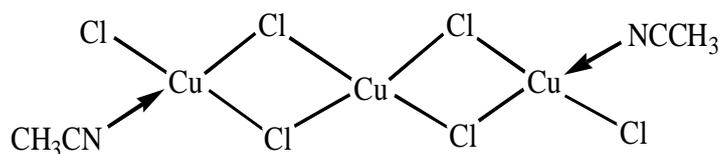
Комплексные соединения могут быть *катионного*, *анионного* типа и комплексами *неэлектролитами*. Внутренняя сфера комплексов неэлектролитов не имеет электрического заряда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{ДМГ})_2]$, где ДМГ – молекула диметилглиоксима.

Если комплекс содержит только один атом комплексообразователя, то называется *моноядерным* (одноядерным). Если он содержит два и более атома металла-комплексообразователя, его называют би- или полиядерным.

Пример: биядерный комплекс платины (II) анионного типа



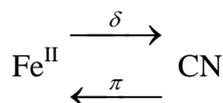
Трехядерный нейтральный комплекс меди (II)



Если лиганд связан в полиядерном комплексе одновременно с двумя или тремя атомами металла, то такой лиганд называется *мостиковым*. В многоядерных комплексах может осуществляться так же связь металл-металл. Если связей металл-металл достаточно много (обычно больше трех), то такие комплексы называются *кластерами*.

Координационная связь металл-лиганд может быть одинарной, двойной, тройной. Так, в тетрааминном комплексе меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеются четыре полярные ковалентные координационные связи $\text{Cu}^{\text{II}} \leftarrow \text{NH}_3$.

В ферроцианид ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеется шесть координационных связей Fe (II) – цианогруппа, которые можно условно обозначить следующим образом



Это координационные связи – двойные ковалентные (полярные), состоящие из одного донорно-акцепторного σ компонента и одного π компонента.

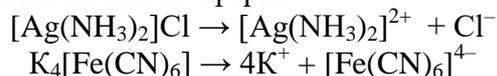
Таким образом, в действительности в ферроцианид ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ нет ни катиона Fe^{3+} , ни анионов CN^- , а существует устойчивая группировка связанных между собой металла-комплексообразователя и лиганда.

Как правило, эффективный заряд на центральном атоме комплексообразователя меньше его степени окисления.

2. Равновесия в растворах комплексных соединений. Условные константы устойчивости

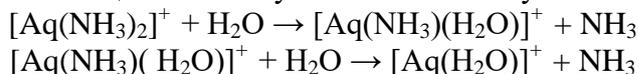
Комплексные соединения катионного и анионного типа чаще всего растворимы в воде. В их водных растворах устанавливаются химические равновесия, иногда – довольно сложные. Комплексы – не электролиты, как правило, мало растворимы в воде; растворившаяся часть этих комплексов ведет себя как слабый электролит.

Так, при растворении аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ или ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ вначале происходит *первичная электролитическая диссоциация* – отщепляются ионы внешней сферы.



При первичной диссоциации комплекс ведет себя как сильный электролит – распадается на внешнесферный и комплексный ион полностью.

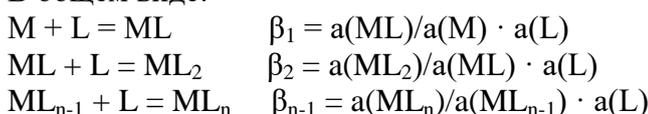
Затем происходит *вторичная диссоциация* комплекса уже по типу слабого электролита – отщепляются лиганды внутренней сферы. Так, в случае комплекса серебра происходит последовательное замещение молекул аммиака молекулами воды:



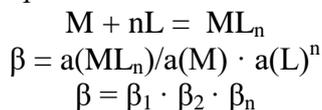
Каждая ступень диссоциации внутренней сферы комплекса характеризуется своей константой химического равновесия.

На практике обычно в записях уравнений диссоциации молекулы воды для краткости не указываются.

В общем виде:



где все активности – равновесные; $\beta_1, \beta_2, \beta_{n-1}$ – истинные термодинамические константы равновесия, т.е. константы *ступенчатого равновесия*. Произведение констант ступенчатого комплексообразования равно полной константе устойчивости β



Если коэффициенты активности реагентов равны единице (условие справедливое для сильно разбавленных растворов), то равновесные активности равны равновесным концентрациям, тогда константа устойчивости комплекса равна его концентрационной константе устойчивости

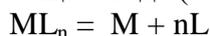
$$\beta = [\text{ML}_n]/[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n$$

где все концентрации равновесные.

При постоянной и достаточно большой ионной силе раствора ($J_c = 1-4$) концентрационная константа устойчивости также постоянна даже если коэффициенты активности сильно отличаются от единицы, а растворы не являются сильно разбавленными.

Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс в растворе, тем полнее ионы металла *M* связываются в комплекс.

Реакция диссоциации комплекса в общем виде (без указания зарядов):



Характеризуется полной истинной термодинамической константой равновесия (константа нестойкости, константа неустойчивости, константа диссоциации комплекса) K_n

$$K_n = a(M) \cdot a(L)^n / a(ML_n)$$

Аналогично для ступенчатых констант нестойкости K_n

$$ML_n = ML_{n-1} + L \quad K_n = 1/\beta_n = a(ML_{n-1}) \cdot a(L) / a(ML_n)$$

$$ML_n = ML_{n-2} + L \quad K_{n(n-1)} = 1/\beta_{n-1} = a(ML_{n-2}) \cdot a(L) / a(ML_{n-1})$$

$$ML_n = M + nL \quad K_n = 1/\beta_n = a(M) \cdot a(L)^n / a(ML_n)$$

Произведение всех ступенчатых констант нестойкости равно константе нестойкости комплекса

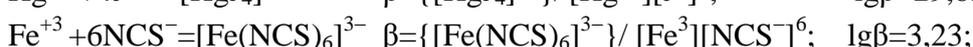
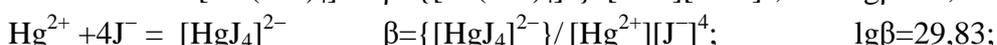
$$K_{n1} \cdot K_{n2} \cdot \dots \cdot K_{nn} = K_n$$

Константы устойчивости комплексов часто имеют очень высокие числовые значения, поэтому обычно вместо величин самих констант устойчивости приводят их десятичные логарифмы. Для констант нестойкости принято давать их показатели

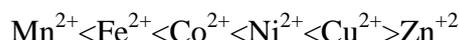
$$pK_n = -\lg K_n$$

Истинные термодинамические константы устойчивости и нестойкости, выраженные через равновесные активности, зависят только от природы реагентов, растворителя и температуры, и не зависят от концентрации. Концентрационные константы устойчивости и нестойкости зависят дополнительно также от концентрации реагентов, ионной силы раствора.

Примеры:



Экспериментально установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов однотопного состава и строения с O- и N- лигандами часто изменяются в последовательности



Эта последовательность называется *рядом Ирвинга-Уильямса*.

Логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов

Комплекс	Lgβ					
	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
[M(NH ₃) ₂] ²⁺	1,3	2,2	3,5	4,79	7,33	4,43
[M(NH ₃) ₄] ²⁺	–	3,7	5,07	7,17	12,03	9,08

Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать равновесные концентрации частиц в растворах, проводить сравнительную оценку прочности комплексов и т.д. Если, например, организм перенасыщен соединениями какого-либо металла, что приводит к отравлению различной степени сложности, то в организм вводят **антидоты** – нетоксичные лиганды (комплексоны унитиол и др.), которые образуют устойчивые растворимые комплексы с этим металлом, выводятся затем из организма естественным путем. Если, напротив, в организме ощущается недостаток каких-либо

металлов (например, дефицит железа при малокровии), то при лечении в организм вводят комплексные соединения этих металлов умеренной прочности.

Условные константы устойчивости комплексов

Лиганды в растворе могут находиться в различных формах. Если свободный лиганд обладает выраженными основными свойствами (типичный случай), то он может взаимодействовать с кислотами и присоединять протоны. Таких побочных равновесий может быть несколько. Чтобы учесть все формы нахождения лиганда в растворах, вводят понятие *условной концентрации константы устойчивости комплекса* или *условной концентрации константы нестойкости комплекса*, которые по форме аналогичны формулам концентрационных констант устойчивости нестойкости комплекса.

В выражении условной константы устойчивости концентрация лиганда выражена активной долей лиганда.

Активная доля лиганда – депротонированная форма лиганда, способная к координации, которая зависит от константы диссоциации лиганда L и pH раствора.

$$\alpha = [L] / C_L$$

где $[L]$ – равновесная (депротонированная), C_L – общая концентрация лиганда.

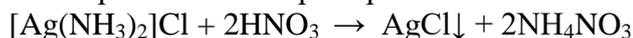
Константу β , выраженную с учетом активной доли лиганда, называют **условной константой**.

$$M + nL = ML_n$$
$$\beta = [ML_n] / [M] \cdot [L]^n \text{ из } \alpha = [L] / C_L; [L] = C_L \alpha$$
$$\beta^1 = [ML_n] / [M] \cdot [C_L]^n \cdot \alpha^n$$

Численные значения условных констант изменяются с изменением *условий* проведения реакций. Они используются в практических расчетах, так как позволяют формально учитывать побочные реакции, в которых участвуют.

3. Факторы влияющие на процесс комплексообразование.

1. pH среды. Изменение pH раствора влияет на процессы комплексообразования. Например:



реакция проводится слабо щелочной среде, так как в кислой среде она разрушается. При слабо щелочной среде подавляется взаимодействие лигандов с ионами водорода, равновесие смещается в сторону образования комплекса.

2. Влияние концентрация лиганда и природы растворителя.

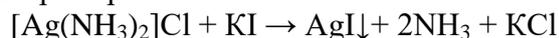
Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс.

Растворитель, понижающий диссоциацию комплексного иона, так же способствует сдвигу равновесия комплексообразования вправо. Например



3. Влияние посторонних ионов

Введение в раствор посторонних ионов может привести к разрушению комплекса. Например:



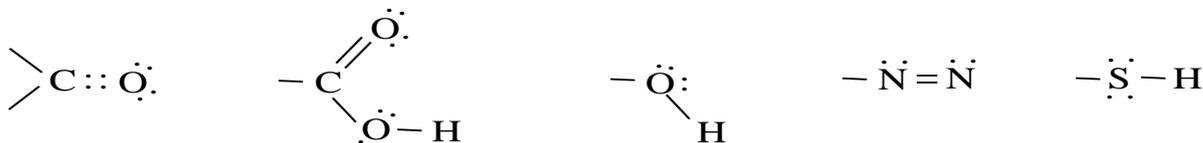
4. Влияние ионной силы раствора.

Изменением ионной силы раствора изменяются равновесные активности ионов – участников реакций.

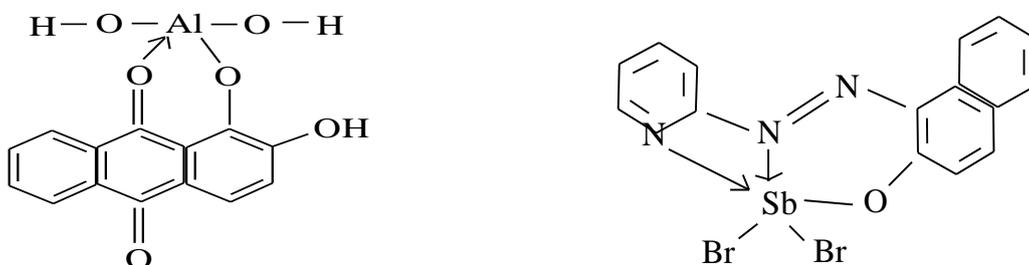
5. Температура. с изменением температуры равновесие комплексообразования смещается в ту или другую сторону.

4. Образование комплексных соединений с органическими реагентами. Хелатные соединения.

Молекулы органических лигандов должны содержать *функционально-аналитические группы (ФАГ)*, способные образовывать с атомами металлов-комплексобразователей прочные координационные связи – устойчивые металлоциклы. В состав ФАГ относятся группы:



Чтобы вступить в реакцию комплексообразования, органический лиганд должен иметь ФАГ. Вместе ФАГ в молекуле органического лиганда присутствуют *аналитические активные группы (ААГ)*, которые усиливают аналитический эффект ФАГ. К ним относятся группы: Cl^- , Br^- , I^- , NO_2 , HSO_3^- , $-\text{COOH}$.



В химическом анализе используют комплексы с неорганическими и органическими лигандами. Наиболее часто используют комплексообразование с полидентатными органическими лигандами, образующими хелатные соединения. *Хелатными* называют клещевидные комплексы, в которых полидентатные лиганды образуют цикл с центральным ионом металла.

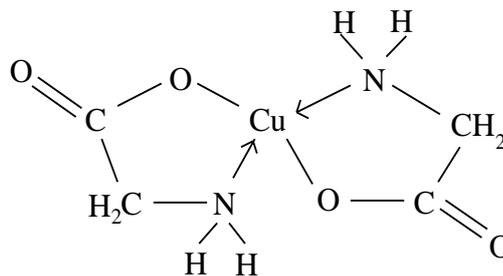
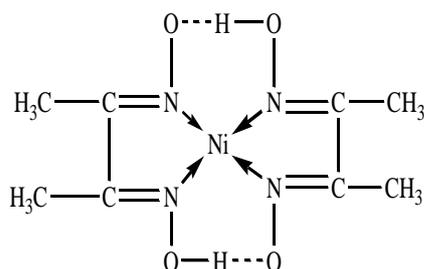


7.3-рисунок

Например:

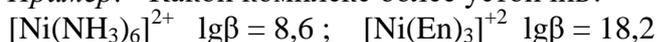


Частный случай хелатных комплексов, не содержащих внешнесферного иона, называют *внутрикомплексными соединениями* (ВКС). Пример:



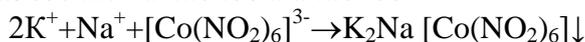
Хелаты, в отличие от ВКС, могут быть комплексами катионного, анионного типа. ВКС и ХКС более устойчивы, чем комплексы монодентатными лигандами. При образовании хелатного комплекса обязательно происходит циклизация (хелатизация) металла полидентатным лигандом. Согласно (хелатного эффекта) *правила циклов Чугаева* наиболее устойчивыми являются 5,6-членные металлоциклы. *Хелатный эффект – это увеличение устойчивости комплекса при хелатизации.*

Пример: Какой комплекс более устойчив?



5. Применение комплексов в химическом анализе.

1. Осаждение катионов и анионов



2. Растворение осадков



3. Разделение ионов путем дробного осаждения

Отделение AgCl от Hg_2Cl_2 в присутствии аммиака. Серебро переходит в раствор вследствие образования растворимого комплекса

4. Маскировка ионов

Анализ смеси Co^{2+} и Fe^{+3}



На фоне окрашенного $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ окраску кобальта невозможно заметить $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{FeF}_6]^{3-} \quad \beta = 7 \cdot 10^{11}$

5. Количественный объемный анализ

Вопросы и ситуационные задачи



1. Значение комплексных соединений в медицине.
2. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Привести примеры.
3. Дентантность лиганда, координационное число атома комплексообразователя.
4. Константа устойчивости и нестойкости.
5. Ряд устойчивости Ирвинга-Уильямса однотипных комплексов.
6. Рассчитайте равновесную концентрацию центрального атома комплексообразователя для аммиачных комплексов Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{+2} $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, исходя из вышеприведенной таблицы.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 6

Экстракционное равновесие. Факторы влияющие на равновесие.

ПЛАН:

1. Применение экстракции в аналитической химии.
2. Некоторые основные понятия жидкостной экстракции.
3. Экстракционное равновесие. Закон распределения Нернста-Шилова.
4. Факторы, влияющие на экстракцию.

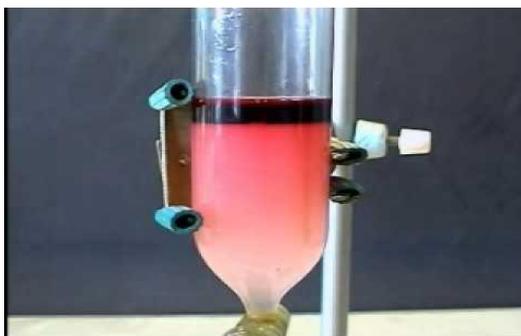
Цель лекции: формирование знания студентов о сущности экстракции и его применение в аналитической химии. Экстракционное равновесие. Закон распределения Нернста-Шилова. Факторы, влияющие на экстракцию.

Ключевые слова: экстракция, экстрагент, экстракционный реагент, экстракт, реэкстракция, степень извлечения, степень разделения, число экстракций, жидкостная экстракция, реэкстрагент, экстрагируемое вещество, закон Нернста-Шилова, константа распределения, коэффициент распределения.

1. Применение экстракции в аналитической химии.

Экстракция – извлечение вещества из одной фазы в другую. Пример: из твердой в жидкую: заваривание чая, получение настоек лекарственных растений или извлечение вещества из водной в органическую фазу и т.д. В аналитической химии широкое применение нашла жидкостная экстракция.

Метод разделения и концентрирования веществ, основанный на различном распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, называют жидкостной экстракцией. В анализе часто используют экстракцию вещества из водной фазы органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Например, хлороформ и бензол используют для доказательства выделения молекулярного йода, более лучше растворимой в органической фазе, чем в водной (рис.6.1).



б.1-рисунок

Большая растворимость анализируемого вещества в органическом слое относительно водной фазы позволяет концентрировать микрокомпоненту из большого объема водного раствора в малый объем органического растворителя.

Абсолютно полное разделение или полное извлечение методом экстракции невозможно по той причине, что в силу установившегося равновесия каждый раз определенный процент извлекаемого вещества будет оставаться в водной фазе. Тем не менее, метод экстракции благодаря доступности, простоте, дешевизне, возможности автоматизации, избирательности, экспрессности нашел широкое применение в анализе. К настоящему времени в литературе описаны работы по экстракции почти всех элементов периодической системы Менделеева.

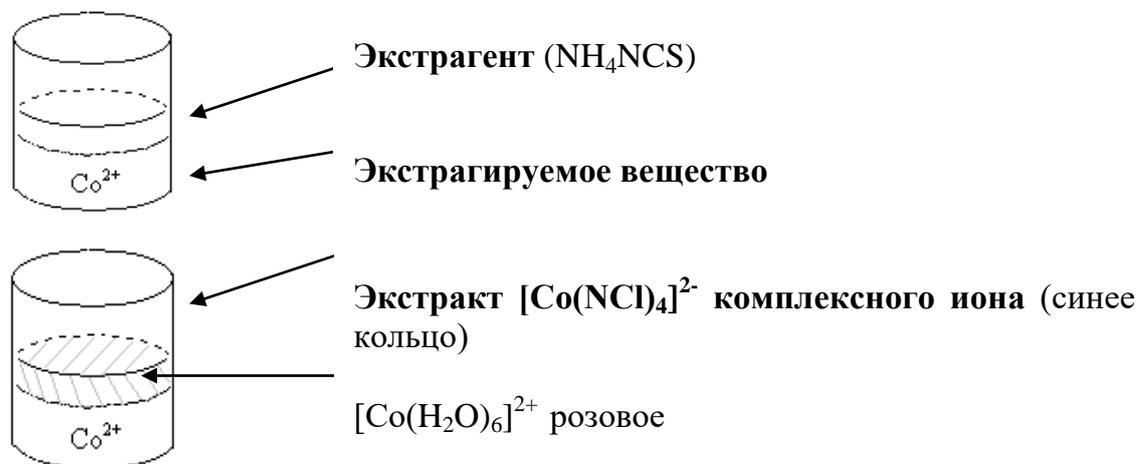
2. Некоторые основные понятия жидкостной экстракции

Экстрагент – чистый органический растворитель или раствор реагента экстрагирующего анализируемого вещества из одной фазы в другую.

Пример: Ион Al^{3+} хорошо экстрагируется из водной фазы 8-оксихинолином.

Экстракционный реагент – составная часть экстрагента, взаимодействующая с извлекаемым веществом и образующая экстрагируемое соединение. Пример: При экстракционном способе обнаружения Co экстракционный реагент – тиоционат ион в составе экстрагента-т-е раствора тиоционат аммония в изоамиловом спирте образует с ионом Co^{+2} комплексное соединение $[Co(NCS)_4]^{2-}$ с $\beta = 0,5$ л/моль, экстрагируемое в органическую фазу с образованием синего кольца.

Экстракт – органическая фаза, не смешивающаяся с водной и содержащая экстрагированное из твердой или жидкой фазы вещество.



Реэкстракция – процесс обратного извлечения вещества из органической в водную фазу, т.е. разделение иона путем экстракции с последующим получением водного раствора разделяемого иона. Реэкстракт – отделенная водная фаза, содержащая вещество,

Коэффициент распределения

Выше было допущено, что экстрагируемые вещества как в воде, так и в органической фазе имеют одинаковую природу. Но это не строго.

Например: в водной фазе $C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$

в органической: $2C_6H_5COOH \leftrightarrow (C_6H_5COOH)_2$ димер

Общую концентрацию экстрагируемого вещества можно представить, как сумму концентрации в водной $[C_6H_5COOH]_{\text{водн.}} + [C_6H_5COO^-]_{\text{водн.}}$

и органической фазе $[C_6H_5COOH]_{\text{орг.}} + [(C_6H_5COOH)_2]_{\text{орг.}}$

Отношение суммы концентрации различных форм экстрагированного вещества в органической фазе к сумме его концентрации в водной фазе называется **коэффициентом распределения (E)**

$$E = \frac{[C_6H_5COOH]_{\text{орг.}} + [(C_6H_5COOH)_2]_{\text{орг.}}}{[C_6H_5COOH]_{\text{водн.}} + [C_6H_5COO^-]_{\text{водн.}}}$$

или в общем виде для

$$A_{\text{водн.}} \rightleftharpoons A_{\text{орг.}} \quad E = \frac{\sum [A_{\text{орг.}}]}{\sum [A_{\text{водн.}}]} \approx C_{\text{Аорг.}} / C_{\text{Аводн.}}$$

В отличие от константы K в коэффициенте распределении учтено различие природы А в водной и органической фазе таким образом:

Коэффициент распределения – отношение суммы равновесных концентраций всех форм экстрагируемого вещества в органической фазе к сумме равновесных концентраций в водной фазе.

Степень извлечения и фактор разделения

Степень извлечения R – это выраженное в процентах отношение суммарной массы экстрагированного вещества в органическую фазу к его общей массе (количеству) в обоих жидких фазах, которое вычисляется по формуле.

$$R = E / E + V_{\text{водн.}} / V_{\text{орг.}} \cdot 100$$

Эффективность экстракционного разделения определяется величиной R.

При $R > 99,9\%$ экстракция считается достаточной

при $R < 99,9\%$ проводят повторную экстракцию.

Фактор разделения S – служит для оценки возможности разделения двух веществ.

По определению – фактор разделения – это отношение коэффициентов распределения двух веществ $S_{A/B} = E_A/E_B$. Хорошо разделяемые вещества значительно отличаются коэффициентами распределения.

Например, если $S_{A/B} = 1$ А от В разделить невозможно.

Существует 2 условия разделения:

а) $S_{A/B} \geq 10^4$ и б) $E_A \cdot E_B \leq 1$

Пример: $E_A = 10^4$ $E_B = 10^{-1}$

Тогда $S = 10^5$, что больше, чем 10^4 , следовательно, первое условие выполнено.

$E_A \cdot E_B = 10^4 \cdot 10^{-1} = 10^3 > 1$, следовательно, второе условие не выполнено, поэтому разделение невозможно.

Пример 2. $E_A = 10^2$ $E_B = 10^{-3}$

тогда $S = 10^2 / 10^{-3} = 10^5 > 10^4$ первое условие выполнено.

$E_A \cdot E_B = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1} < 1$ второе условие также выполнено.

Следовательно, степень извлечения $R = 99\%$ $R_B = 0,1\%$, поэтому разделение возможно.

4. Факторы, влияющие на экстракцию

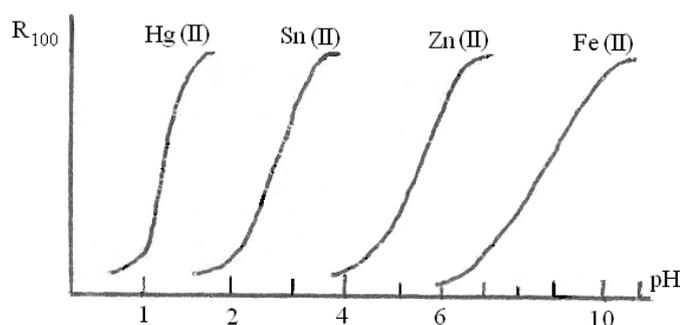
Степень извлечения зависит от числа повторных экстракций (n) и объема экстрагента $V_{\text{орг.}}$, которая выражается следующей зависимостью:

где R – степень извлечения, E – коэффициент распределения, n – число экстракции

$$R = \left[1 - \frac{1}{(1 + E \cdot V_{\text{орг.}} / V_{\text{водн.}})^n} \right] \cdot 100$$

Из этой зависимости вытекают следующие выводы:

1. Чем больше число (n) последующих экстракций, тем выше степень извлечения.
2. Чем больше объем органической фазы $V_{\text{орг.}}$ или, точнее, чем больше отношение объемов органической фазы к водной, тем выше степень извлечения.
3. Увеличение числа экстракции (n) сильнее влияет на степень извлечения, чем увеличение объема экстрагента, обычно 5-6 кратная экстракция дает вполне хорошую степень извлечения.
4. pH водной фазы сильно влияет на коэффициент распределения, следовательно, очень важно подобрать оптимальную величину pH. На практике, варьируя (изменяя) величину pH, проводят дробное разделение катионов из их смеси, Например, на рисунке изображено дробное разделение смеси катионов дитизонатных комплексов в хлороформ (экстрагент)



Вопросы и ситуационные задачи



1. Жидкостная экстракция и ее значение в аналитической химии.
2. Основные понятия жидкостной экстракции.
3. Константа и коэффициент распределения
4. Степень извлечения и фактор разделения.

Задачи:

1. Возможно ли экстракционное разделение компонентов А и В, если $E_A = 10^3$, $E_B = 10^1$?
2. Рассчитайте два условия экстракционной разделимости компонентов А и В с коэффициентом распределения $E_A = 10^3$, $E_B = 10^{-2}$.
3. Возможно ли экстракционное разделение компонентов А и В, если $E_A = 10^4$, $E_B = 10^{-1}$?

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya khimiya. Chast 1, 2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 7

Основные понятия хроматографического анализа. Классификация. Виды хроматографии.

План

1. Сущность хроматографических методов.
2. Классификация метода.
3. Тонкослойная хроматография.
4. Осадочная хроматография
5. Ситовая(гель) хроматография

Цель лекции: формирование знания студентов о сущностях, разновидностях и возможностях хроматографических методов анализа.

Ключевые слова: хроматография, неподвижная фаза, подвижная фаза, сорбент, сорбция, сорбат, десорбция, хемосорбция, элюент, элюат, адсорбция

1. Сущность хроматографических методов.

Хроматография является современным физико-химическим методом исследования. Она находит исключительно широкое применение для анализа лекарственных и биологически активных веществ. Методы хроматографии основаны на избирательном поглощении (адсорбции) компонентов смеси твердыми или жидкими веществами-адсорбентами. Степень поглощения вещества адсорбента зависит от средства сарбата, анализируемого вещества, к адсорбенту. Сущность хроматографических методов заключается в том, что анализируемая смесь в составе подвижной фазы, т.е. носителя анализируемого вещества – газа или жидкости, продвигаясь через стационарную, т.е. неподвижную фазу, разделяются из-за различной скорости продвижения каждого из компонентов смеси. Существует много разновидностей хроматографических методов. При выполнении анализа качественного и количественного состава какого-либо лекарственного сырья перед вами возникает задача выбора того или иного хроматографического метода, более пригодного для данной цели. Для этого необходимо знать классификацию, отличительные признаки и возможности каждого из хроматографических методов анализа.

2. Классификация метода.

Хроматографические методы классифицируются по следующим трем основным признакам:

1. По механизму разделения компонентов смеси.

2. По технике эксперимента.

3. По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы.

1. Классификация по механизму разделения.

1. АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – основана на различной адсорбции компонентов разделяемой смеси. Пример 1. Через стеклянную трубку-колонку, наполненную адсорбентом (силикагелем), пропускают раствор, содержащий смесь ионов. В силу того, что ион меди(II) лучше адсорбируется силикагелем, чем кобальт(II), верхняя часть колонки окрасится в сине-голубую окраску, постепенно переходящую в розовую.

Легко догадаться, что сине-голубая окраска присуща ионам меди(II), а розовая – кобальту. Если колонку промыть водой, эти окрашенные зоны разделяются между собой и проявляются более четко (рис. 7.1).

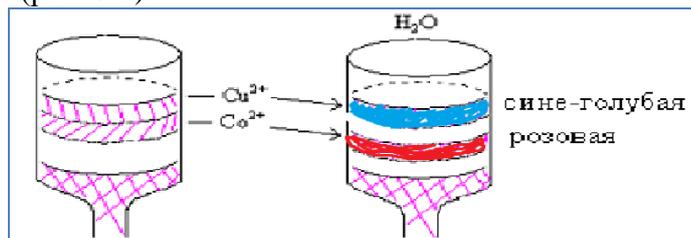


Рис. 7.1

Пример 2. Ионы свинца(II) и ртути(II) так же различаются сорбционной способностью: свинец(II) сильнее удерживается адсорбентом, чем ртуть(II). Однако из-за того, что оба эти иона бесцветны, их разделение не заметно. В таких случаях разделенные, но бесцветные хроматографические зоны проявляют (индикация) специальными реагентами-проявителями.

В данном случае колонку промывают разбавленным раствором йодида калия. При этом ионы свинца образуют желтую зону йодида свинца(II), а ртути – красную зону йодида ртути(II), т. о. в адсорбционной хроматографии разделение происходит в силу различной сорбционной способности компонентов смеси (рис. 7.2).

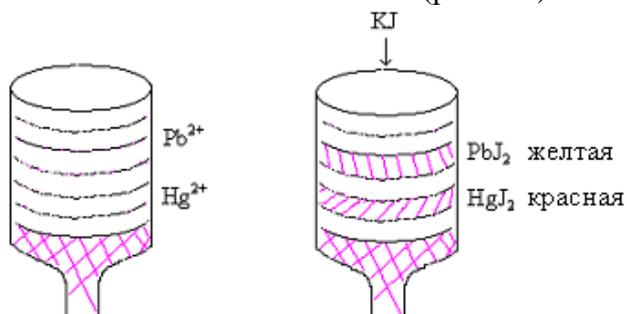


Рис. 7.2

2. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – основана на разделении компонентов смеси (А и В) в зависимости от их коэффициентов распределения между двумя не смешивающимися фазами. Пример, смесь веществ А и В имеет следующие величины коэффициентов распределения

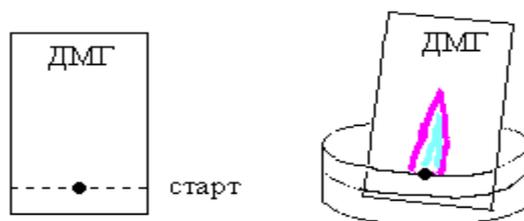
$$K_A = \frac{C_A \text{ (в подвижной фазе)}}{C_B \text{ (в неподвижной фазе)}} = 9,0 \quad K_B = \frac{C_B \text{ (в подвижной фазе)}}{C_B \text{ (в неподвижной фазе)}} = 0,1$$

Концентрация вещества А в подвижной фазе в 9 раз больше, чем в неподвижной фазе. Концентрация В, наоборот, в неподвижной фазе в 10 раз больше, чем в подвижной фазе. Вещество А – лучше растворимое в подвижной фазе, продвигается по колонке быстрее, а вещество В удерживается в неподвижной фазе из-за маленькой величины его коэффициента распределения (примером может служить хроматография в тонких слоях).

В распределенной хроматографии в качестве неподвижной фазы час-то используют слой высококипящей жидкости, нанесенной на твердый носитель (сорбент). В качестве подвижной фазы элюента используют различные газы или растворители, не смешивающиеся с неподвижной жидкой фазой. Такое разделение используется в стационарных приборах – газо-жидкостных или современных жидкостно-жидкостных хроматографах.

3.ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – основана на разделении смеси в зависимости от растворимости (т.е. величины ПР) образуемых осадков. Наиболее простой вариант хроматографии – осадочную хроматографию на бумаге вы будете выполнять на практических занятиях.

4.ПИКОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – разновидность бумажной осадочной хроматографии, отличающийся тем, что в ней применяется восходящая элюентная (подвижная) фаза, благодаря которой получают пятна в виде пиков, площадь которых пропорциональна количеству определяемого компонента в пробе.



5.ГЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИЯ – (ситовая хроматография) основана на разделении смеси в зависимости от размеров молекул. Механизм разделения заключается в следующем: Через колонку, содержащую набухшие частички геля (желатина) пропускает раствор анализируемого вещества (часто это раствор биополимера с неоднородными размерами молекул). Молекулы малого размера проникают в поры набухшего геля, а крупные молекулы вымываются растворителем быстрее, чем мелкие молекулы, застрявшие в порах геля, то есть происходит разделение или иначе говоря, сортировка молекул по их размерам, т.е. колонка в данном случае выполняет роль своеобразного сита. Поэтому метод называется молекулярными ситами. Применяется для фракционирования биополимеров по молекулярным весам.

6.ИОННООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (вытеснительная) – основана на обратимом обмене ионов анализируемой смеси с ионогенными группами сорбента. Сорбенты, способные к ионному обмену, называются ионитами. Иониты разделяются на катиониты и аниониты, в которых анионы вещества обмениваются на гидроксильную группу.

II. Классификация хроматографических методов по технике эксперимента

КОЛОНОЧНАЯ – проводится в колонках, т.е. в стеклянных или металлических трубках, заполненных сорбентом.

ПЛОСКОСТНАЯ – проводится на полоске фильтровальной или хроматографической бумаги, такой метод называется *бумажной хроматографией*. Плоскостной называют также хроматографию, проводимую на тонком слое сорбента, т.о.

Плоскостная

Бумажная

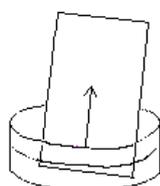
1. Восходящая
2. Нисходящая
3. Радиальная

Тонкослойная

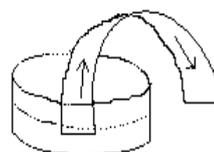
- а) с закрепленным слоем сорбента
- б) незакрепленным слоем сорбента
 - 1) Одномерный
 - 2) Двумерный

Плоскостная бумажная хроматография, в зависимости от направления движения элюентной фазы, делится на:

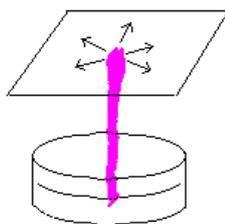
1) Восходящую



2) Нисходящую



3) Горизонтальную или радиальную.



В тонкослойной и пиковой хроматографии используется восходящая элюентная фаза. Двумерная хроматография применяется для анализа более сложных смесей. Хроматографирование проводится в двух различных элюентах под углом 90° . Первый элюент производит предварительное разделение компонентов, второй – окончательное.

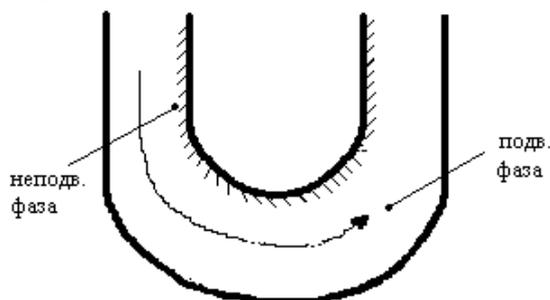
III. Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы

В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фазы хроматографические методы разделяются на 4 основные вида:

Неподвижная фаза	ГАЗ	Жидкость	Механизм разделения
твёрдое тело	Газо-адсорбционная хроматография Г.А.Х.	Жидкостно- адсорбционная хроматография Ж.А.Х.	Адсорбционный
жидкость	Газо-жидкостная хроматография Г.Ж.Х.	Жидкостно-жидкостная хроматография Ж.Ж.Х.	Распределительный

ГАХ и ГЖХ выполняются на стационарных приборах, с которыми ознакомим вас в конце следующего семестра. ТСХ, ионнообменная, осадительная и пиковая хроматография, в которых происходит адсорбция компонентов смеси из подвижной жидкой фазы (элюента) в неподвижную твёрдую фазу (сорбента), являются примерами жидкостно-адсорбционной хроматографии. В ЖАХ через колонку, наполненную твёрдым сорбентом, под давлением пропускают подвижную жидкую фазу. При внесении пробы смеси в поток жидкого носителя в хроматографической колонке происходит процесс многократного перераспределения разделяемых веществ между подвижной (жидкой) и неподвижной твёрдыми фазами. Вещество (А), имеющее большее сродство к подвижной фазе, выходит из колонки (беговой дорожки) первым, а вещество (В), имеющее большее сродство к сорбенту, задерживаются (а в случае колоночной хроматографии при непрерывном пропускании элюента выходит из колонки значительно

позже первого вещества (А)), таким образом происходит четкое разделение смеси вещества А и В на компоненты А и В (рис. 7.3).

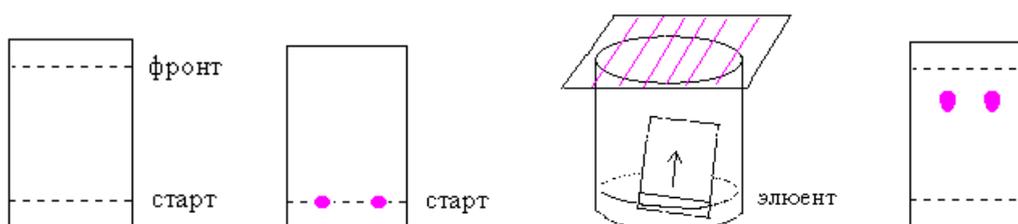


Жидкостно-жидкостная хроматография основана на явлении экстракции. В этом методе твердую пористую подложку-сорбент предварительно смачивают высоко-кипящей жидкостью, не смешивающуюся с подвижной жидкой фазой (элюентом). Слой жидкости с высокой температурой кипения, нанесенный на твердый сорбент, выполняет роль неподвижной фазы. Через колонку, наполненную сорбентом с жидкой неподвижной фазой, под давлением пропускают жидкий элюент, который не смешивается с жидкостью на сорбенте. Проба смеси АВ разделяется между элюентом и жидкой неподвижной фазой. На выходе из колонки сначала получают фракцию раствора вещества А, а затем вещества В, в жидком элюенте которую детектируют (т. е. определяют) инструментальными методами. Жидкостная хроматография – универсальный метод химического анализа. Этот вид хроматографии только начал развиваться и ему принадлежит большое будущее, благодаря высокой чувствительности, избирательности и универсальности. Важным преимуществом метода жидкостной хроматографии является возможность проведения процесса разделения при комнатной температуре, что имеет большое значение при исследовании белков, аминокислот и др. неустойчивых биологических объектов.

3. Тонкослойная хроматография.

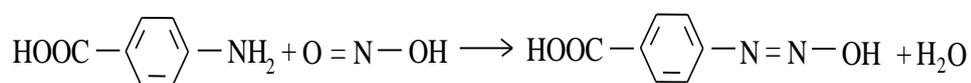
Главное преимущество хроматографических методов заключается в экспрессности (т.е. скорости). Наиболее употребительным и простым по выполнению метод бумажной и тонкослойной хроматографии. Тонкослойная хроматография (ТСХ) относится к элюентной хроматографии. В ней используют готовые пластинки на фольге, или наносят тонкий слой неподвижной фазы на стеклянные пластинки. Нанесение адсорбента проводят двумя способами: 1) на пластинку насыпают сухой сорбент (порошок оксида алюминия, крахмала или силикагеля) и затем разравнивают его стеклянной палочкой с надетыми на края кольцами из резиновой трубки (чтобы слой сорбента имел одинаковую толщину с незакрепленным слоем); 2) по второму методу получают закрепленный слой, для чего адсорбент смачивают водой, добавляют 5% гипса, полученную кашицу ровным слоем наносят на пластинку и высушивают.

Техника хроматография в тонких слоях: с нижнего края хроматографической пластинки на расстоянии 1,5 см вычерчивают карандашом стартовую линию. На стартовую линию, с помощью капилляра, наносят, на расстоянии 1 см, каплю раствора пробы (неизвестного состава, т.е. анализируемого раствора) и меток (т.е. стандартные растворы свидетелей, наличие которых в анализируемой смеси предполагается). Пластинку подсушивают на воздухе и помещают в хроматографическую камеру, представляющую собой стакан с притертой крышкой.

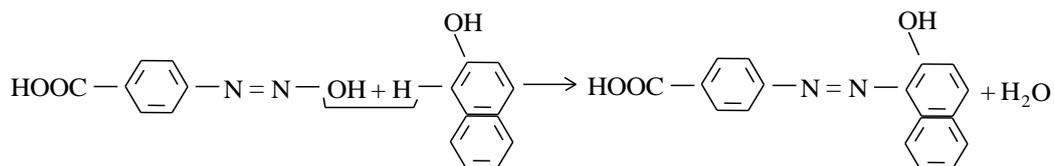


Уровень элюентного раствора должен быть ниже линии старта. Подвижная фаза элюента, поднимаясь вверх по хроматографической пластинке, производит разделение компонентов смеси в силу их сродства к элюенту и адсорбенту. Когда линия фронта элюента достигнет 10 см, пластинку вынимают из колонки, высушивают и опрыскивают раствором проявляющего реактива. Для смеси изомеров аминокислот используют элюент, состоящий из смеси хлороформа и уксусной кислоты в соотношении 8:1.

При анализе o,m,p изомеров аминокислот хроматограмму опрыскивают сначала раствором №1 (смесь 1% растворов нитрата и кислоты), при этом происходит реакция diazotization:



а затем опрыскивают раствором №2 (смесь 0,5% карбоната натрия и 0,1% β-нафтола), при котором проявляются пятна оранжевого цвета вследствие образования азокрасителей.



Положение пятна на хроматограмме определяется величиной R_f , которая

$$R_f^{\text{орто}} < R_f^{\text{мета}} < R_f^{\text{пара}}$$

дает качественную характеристику анализируемого вещества. Величина R_f есть отношение расстояния (а) – от линии старта до центра пятна на расстояние (в) – от линии старта до фронта (см на рис 4).

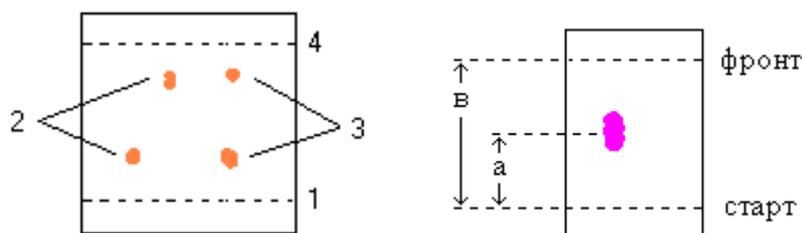


Рис. 4. Тонкослойная хроматография.

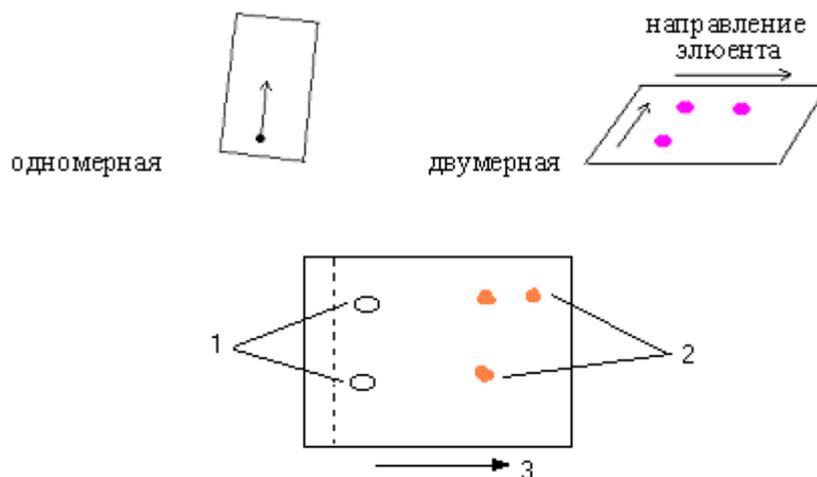
1. Стартовая линия.
2. Пятна "Свидетелей" (стандартных веществ).
3. Пятна разделившихся веществ в смеси.
4. Линия фронта.

R_f величина, характерная для данного соединения на данном сорбенте, в данной системе растворителей и зависит от ряда условий. 1) Количество на-несенного вещества.

Большие количества пробы дают заниженную величину, а очень малые количества соединений могут быть слабо заметны или вовсе не проявляться. 2) Длина пробега элюента зависит от природы растворителя, от его сорбирующей способности. 3) Положение стартовой линии почти не зависит от температуры. В связи с этим, для надежности идентификации веществ при определении принимают метчики (свидетель), а положение пятен на хроматограмме выражают в виде отношений значений исследуемого вещества к значению R_f свидетеля.

$$R_s = \frac{R_f}{R_{f \text{ свидетеля}}}$$

При идентичности определяемого вещества "свидетелю" это отношение равняется единице. В указанном на рисунке примере величины компонентов смеси (3) совпадает с величинами R_f метчиков "свидетелей" орто- ($R_f = 0,9$) и мета- ($R_f = 0,2$) изомеров аминокислоты. Следовательно, анализируемая смесь состоит из орто- и мета- изомеров аминокислоты. Иногда при сложном составе пробы не удается разделить ее с помощью одного растворителя, тогда применяют двумерную хроматографию. В угол квадратного листа хроматографической пластинки наносят раствор пробы и хроматографируют сначала в одном элюенте, затем, повернув хроматограмму на 90° , в другом направлении. Первый элюент производит предварительное разделение компоненты пробы, второй – окончательное (рис. 7.5).



Двумерная хроматография в тонких слоях.

1. Стартовые пятна.
2. Пятна разделившихся веществ.
3. Направление движения раствора элюента.

При анализе смеси веществ методом хроматографии необходимо подобрать элюент и проявляющие реактивы. Подбор элюента системы растворителей осуществляют, ориентируясь на растворимость соединений катионов и анионов в растворителе. При этом учитывают, что при хорошей растворимости солей катионы и анионы двигаются по хроматограмме вслед за фронтом растворителя и разделения не произойдет, при полной нерастворимости вещества остаются на старте. Оптимальной является незначительная растворимость их компонентов в системе растворителей. В связи с этим широкое применение получили различные органические растворители, их смеси с водой. В систему растворителей, предназначенных для разделения катионов, часто вводят растворы соляной, азотной кислоты, аммиак, пиридин, для разделения в бумажной и тонкослойной хроматографии чаще всего применяют системы растворителей. Например, для разделения и определения смеси катионов по ТСХ используют смесь растворителей ацетона - 3 н, аммиака (носитель-крахмал), для разделения анионов: ацетон + 3 н, аммиак (носитель

крахмал). Затем подбирают проявляющий реактив. При выборочном обнаружении отдельных катионов используют одну из цветных капельных реакций. Например, алюминий обнаруживают на хроматограмме, опрыскивая раствором ализарина, никель(II) – диметил-глиоксисмом, железо (III) – тиоцианатом, т.е. роданидом аммония и т.д. При необходимости обнаружения серии катионов или анионов используют групповые реактивы, дающие окрашенные соединения; со многими из них чаще всего для катионов применяют комплексообразующие реактивы раствора дитизона (Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+})

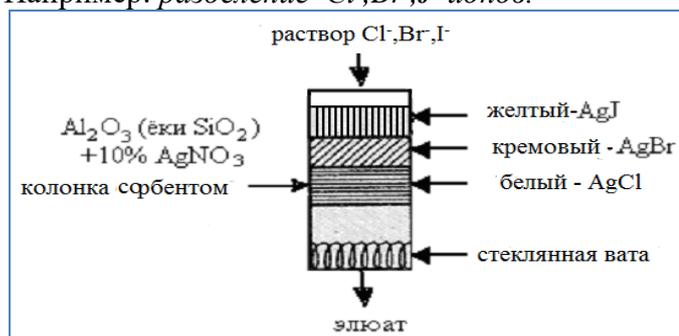
8-оксихинолина (Al^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn , Hg) для анионов – растворы основных красителей. Для повышения чувствительности обнаружения хроматограммы после опрыскивания выдерживают в парах аммиака и просматривают как в видимом, так и в ультрафиолетовом свете. Многие комплексы металлов с 8-оксихинолином, дитизоном обладают люминисцентным свечением в УФ свете. Пример, при разделении смеси катионов в элюентном 0,4% в ацетоне с добавкой 0,5% раствора ацетил ацетона. Высота подъема пятен от соответствующих катионов уменьшается в ряду: элюент 0,4% HCl в ацетоне.



Полученную хроматограмму высушивают, затем проявляют парами аммиака и опрыскивают раствором 8-оксихинолина. При обработке парами аммиака проявляются пятна от ионов Co^{2+} (синяя), Cr^{3+} (зеленая), Ni^{2+} (светло зеленая). При опрыскивании 8-оксихинолином проявляются пятна Fe (III) (коричневая), Zn (II) (розовая), Co (II) (розовая), Mn (II) (оранжевая) и при наблюдении хроматограммы под УФ-облучением обнаруживаются пятна Zn (II) (желтое свечение), Al (III) (светло-желтое свечение).

4. Осадочная хроматография

Осадочная хроматография основана на химических реакции осаждения компонентов смеси с реагентом - осадителем в составе НФ. Разделение осуществляется по неодинаковой растворимости образующихся соединений, которые переносятся с ПФ различной скоростью. Менее растворимые вещества переносятся с ПФ медленнее, чем более растворимые. Например: *разделение Cl^- , Br^- , I^- ионов.*

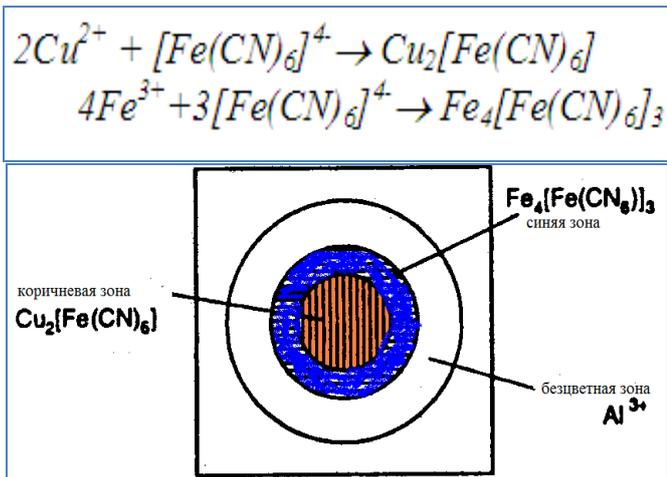


$$K_{\text{S}_{\text{AgI}}} = 8,3 \cdot 10^{-17} ; K_{\text{S}_{\text{AgBr}}} = 5,3 \cdot 10^{-13} ; K_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Осадочная хроматография на бумаге

Анализ Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Фильтровальная бумага пропитанная раствором осадителя- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

На бумагу наносится водный раствор смеси.

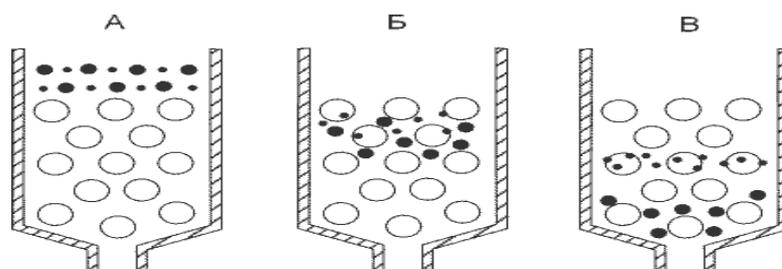


Поскольку соединение меди менее растворим чем ферроцианид железа (III), то в центре хроматограммы расположен *коричневое* пятно. Для открытия алюминия перефирическую зону опрыскивают раствором ализарина.

5. Ситовая(гель) хроматография

Ситовая(гель) хроматография основан на использовании в качестве НФ пористых веществ- *молекулярных сит*, размеры пор могут быть больше или меньше размеров частиц разделяемых компонентов. Мелкие частицы проникают вместе с растворителем ПФ в поры сорбента и удерживается в них, а более крупные частицы не могут проникнуть в поры из-за своих размеров и уносятся с ПФ. Происходит разделение мелких и крупных частиц. В качестве НФ применяют *пористые стекла, уголь, силикаты натрия или кальция, различные гели*.

Ситовая хроматография, в которой в качестве НФ применяют гели, называется *гель-хроматография*. Методом можно разделять высокомолекулярные и низкомолекуляр-ные вещества.



- при введении смеси
- мелкие молекулы смеси проникают в поры геля.
- крупные молекулы по размеру не помещаются в порах геля и выходят из колонки первым.

Вопросы и ситуационные задачи



- Адсорбционная и распределительная хроматография. Сущность, отличие и механизм разделения смеси.
- Осадочная и пиковая хроматография. Сущность и отличие.
- Гель и ионообменная хроматография. Сущность, отличие.
- Колоночная и плоскостная хроматография.
- Понятие о газовой, газо-жидкостной и жидкостно-жидкостной

хроматографии.

6. Одномерная и двумерная хроматография в тонких слоях сорбента.
7. Расстояние от старта до центра пятна компоненты «х» 38 мм, для компоненты «у» – 79 мм. Определите компоненты X и Y, если при расстоянии от старта до фронта 100 мм, расстояние от центра пятен свидетелей–стандартов пропазина = 40 мм, а дипразина – 78 мм.
8. При разделении смеси катионов Cu^{+2} , Mn^{2+} и Fe^{3+} бумажной хроматографией элюентом смеси ацетона с насыщенной соляной кислотой получены пятна с величинами $R_{f(\text{Cu}^{2+})}=0,74$, $R_{f(\text{Mn}^{2+})}=0,32$, $R_{f(\text{Fe}^{3+})}=0,97$. При этих же условиях для иона кобальта (II) получен $R_{f(\text{Co}^{2+})}=0,54$. Рассчитайте подвижность трех катионов смеси относительно катиона кобальта.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1, 2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 8

Количественный анализ. Классификация. Гравиметрия, ее классификация. Основные этапы гравиметрии в осадительном методе.

План

1. Количественный анализ. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе.
2. Гравиметрический анализ. Классификация.
3. Метод осаждения. Основные этапы гравиметрического определения в методе осаждения.
4. Преимущества и недостатки гравиметрии. Применение гравиметрии.

Цель лекции: формирование знания студентов об основных принципах количественного анализа, а также о сущности гравиметрии, об основных этапах гравиметрического определения в методе осаждения.

Ключевые слова: гравиметрия, титриметрия, взвешивание, отбор пробы, расчет навески, расчет растворителя, расчет осадителя, фильтрование, декантация, высушивание, прокаливание.

1. Количественный анализ. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе.

Аналитическая химия – наука о методах определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе и является составной частью фармакопейного анализа всякого лекарственного препарата.

Цель количественного анализа заключается в установлении количественного состава вещества и его идентичности (соответствия) эталонному (стандартному образцу). Характеристика чистоты продуктов химических препаратов, лекарственного сырья и других материалов.

Задача количественного анализа состоит в разработке новых и совершенствовании существующих методов анализа.

От характеристики веществ зависит их пригодность к применению. Например, для внутривенного вливания используют 0,9 % р-р NaCl, снижение или увеличение концентрации NaCl приводит к нежелательным последствиям для больного человека. Температура плавления лекарственного препарата камфоры 178,4, изменение температуры его плавления свидетельствует о наличии примеси в препарате и, следовательно, о невозможности его применения.

Поэтому количественный анализ – основное средство определения качества вещества и материалов, который зависит от количества основных компонентов, примесей и т.д.

М.В. Ломоносов, который впервые в науку ввел использование весов и создал закон сохранения массы, является основоположником количественного анализа. Работы великих русских учёных Д.И. Менделеева, Меншуткина, Курнакова, а также советских ученых Тананоева, Виноградова, Алимарина, Хлопина и др. имеют огромное значение в становлении и развитии науки о количественном анализе.

Классификация метода

Выделены три основных принципа количественных определений:

1. Измерение количества продукта химической реакции, (по массе осадка, объему выделяющего газа). Используя закон эквивалентов, по количеству продукта реакции можно рассчитать количество (концентрацию или массу) определяемого вещества (Гравиметрические методы).

II. Измерение объема реагента (газа или раствора), израсходованного на химическое взаимодействие с определяемым веществом. При этом реагент – (раствор реактива) добавляют небольшими порциями и устанавливают точку эквивалентности химической реакции. Зная концентрацию и объем израсходованного реагента, по закону эквивалентов рассчитывают количество определяемого вещества (объемные методы).

III. Измерение физических свойств определяемых веществ или продуктов их химической реакции: плотность, цвет и глубина окраски, электропроводность и т.д.) Интенсивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества (Инструментальные методы анализа).



Различают химические и инструментальные методы количественного анализа. В химических методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта – *гравиметрические методы*, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с определяемым веществом – *волюмометрические (объемные) методы*.

Условия проведения количественного анализа. Требования к реакциям, применяемым в количественном анализе

Чтобы результаты количественного анализа были точными и правильными, необходимо соблюдать ряд условий:

1. Должна быть подобрана подходящая аналитическая реакция или физическое свойство вещества.

2. Правильно выполнены все аналитические процедуры.

3. Применены достаточно надежные способы измерений результатов анализа.

Реакции, применяемые в количественном анализе, должны отвечать следующим требованиям:

1. Реакция должна быть стехиометричной и протекать до конца. (Например, нельзя определить гравиметрически ион калия винной кислотой, т.к. растворимость гидротартрата калия 3,4 г/л BaSO_4 можно определить гравиметрически, т.к. растворимость BaSO_4 $1 \cdot 10^{-5}$ г/л,) а для этого ПР образующего осадка должна наименьшей.

2. Применяемая реакция должна иметь выраженный и устойчивый аналитический эффект (резкое и устойчивое изменение цвета, pH раствора и т.д.).

3. Окончание реакции должно определяться легко и точно. (Пример. Конец реакции нейтрализации, т.е. эквивалентная точка определяется точно и надежно pH метрами (pH=7)).

4. Растворы реагентов должны иметь точную концентрацию, а для это-го:

а) Иметь большую молярную массу (что позволяет снизить ошибки, воз-никающие при взвешивании).

б) Постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющийся при хранении, высушивании, взвешивании.

с) Легко очищаться кристаллизацией.

д) Быть устойчивым к окислению и не поглощать влагу и углекислый газ из воздуха.

5. Все процедуры проводить с особой точностью и аккуратностью. Помнить, что любые потери вещества при проведении процедур анализа приведут к искажению результатов.

6. Перед проведением измерений в мерной посуде, на аналитических приборах-весах, фотоколориметрах и т.д., необходимо провести их калибровку.

7. При выполнении инструментальных методов анализа используют достаточно интенсивные физические свойства веществ.

8. Результаты количественного анализа подвергают математической обработке, устанавливая воспроизводимость и правильность анализа.

При количественном определении возможны следующие ошибки.

1. Случайные ошибки – обусловлены неаккуратностью проведения тех или иных операций количественного анализа. Для исключения случайных ошибок проводят повторные (трехкратные) измерения и вычисляют среднеарифметическую величину.

2. Систематические ошибки – обусловлены неточностью измерительной аппаратуры, мерной посуды или аналитических весов. Для исключения систематических ошибок проводят так называемый холостой опыт, т.е. калибровку измерительного устройства и контрольный опыт – количественное определение с заведомо известным точным количеством (чистого) определяемого вещества.

2. Гравиметрический анализ. Классификация.

Гравиметрический (весовой) метод – основан на точном измерении массы анализируемого вещества выделенных в виде устойчивой химических соединений известного состава. Название метода происходит от латинского слова *gravitas* – *вес*. При гравиметрическом анализе из навески вещества получают осадок или остаток, который точно взвешивают на аналитических весах. Основная операция выполняемая в гравиметрии – это точно взвешивание на аналитических весах после запятой до четырех значений

($\pm 0,0002$ г).

Классификация гравиметрического анализа

По способу отделения компонента различают:

1. Метод выделения
2. Метод отгонки (прямой и косвенной)
3. Метод осаждение

Метод выделения

Определяемый компонент выделяют в свободном состоянии из анализируемого вещества и взвешивают. Например: анализ сплавы золота. Определяемый компонент выделяют при электролизе на электроде. Затем электрод с веществом промывают, высушивают и взвешивают.

Метод отгонки

Определяемый компонент выделяют из пробы в виде летучего вещества и измеряют либо массу отогнанного вещества (**прямой метод**), либо массу остатка (**косвенный метод**).

Например: в косвенном методе отгонки определяемую составную часть (например, воду из кристаллогидратов) количественно удаляют из анализируемого вещества, а остаток взвешивают, т.е. взвешивают массу остатка после отгона летучих веществ.

Пример – определение влажности лекарственного сырья или определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате.

Задача. Навеска кристаллогидрата = 2,1820 г. после высушивания стала равной =1,9455.

Рассчитать процентное содержание воды.

Решение $a=m_1=2,1820$ $2,1820 \rightarrow 100 \%$

$m_2=1,9455$ $0,2365 \rightarrow \% \text{ Н О}$ $\% \text{ Н}_2\text{О} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1}$

$v=m_1 - m_2=0,2365$ г

где, m_1 – навеска кристаллогидрата

$\% = \frac{0,2365 \cdot 100}{2,1820} = 10,83\%$

m_2 – вес безводной соли после высушивания до постоянной массы.

В прямом методе отгонки – определяемое вещество отгоняют, отгоняемые газы поглощают поглотителями (адсорбентами) и взвешивают поглотитель до и после анализа.

По прибавке в массе поглотителя ($m_1 - m_2$) определяют количество отгона летучего вещества. Пример для определения процентного содержания углерода и водорода в органических соединениях точную навеску образца сжигают в потоке воздуха, очищенного от CO_2 и H_2O .

Продукты сжигания, те пары CO_2 и H_2O пропускают через U образные трубки с поглотителями кристаллической щелочи и без водного хлорида кальция. Массы трубок увеличиваются пропорционально количеству поглощенных паров воды углекислого газа. Задача рассчитать % C и %, H если из навески 0,5 г выделился.

$m_2 - m_1 = 0,88$ г углекислого газа и $(m_2 - m_1) \text{ CaCl}_2 = 0,18$ г воды

1) $44 (\text{CO}_2) \rightarrow 12 \text{ г (C)}$

2) $0,5 \text{ г навеска} \rightarrow 100\%$

$0,88 \text{ г} \rightarrow X (\text{C}) = m_{\text{C}}$

$0,24 \text{ г углерода} \rightarrow \% \text{ C}$

$$m_{\text{C}} = \frac{0,8 \cdot 12}{44} = 0,24 \text{ г}$$

$$\% \text{ C} = \frac{0,24 \cdot 100}{0,5} = 48\% \text{ C}$$

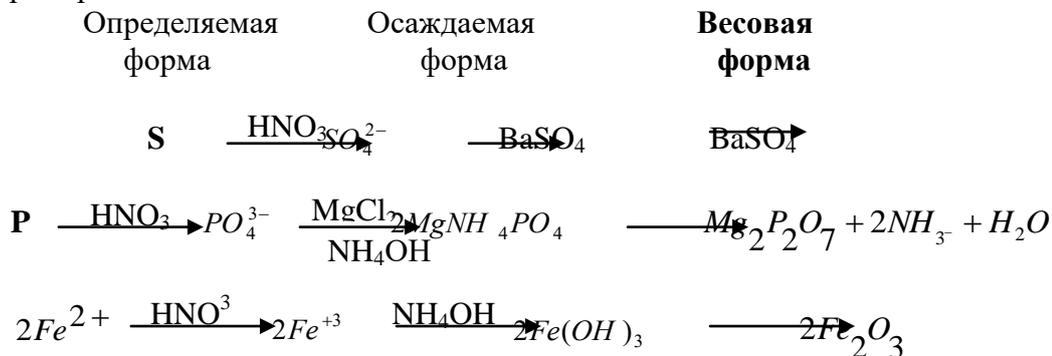
$$\% \text{ C} = \frac{(m_2 - m_1) M_{\text{A}} \cdot 100}{M_{\text{B}} \cdot a}$$

Объединив обе пропорции, где $(m_2 - m_1)$ – масса поглощенного газа. M_{A} – мол. масса анализируемого вещества. M_{B} – весовой формы, т.е углекислого газа, а – навеска, взятая для анализа.

Метод осаждения

Определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реагентом- осадителем. Образовавшихся осадок фильтруют, промывают, высушивают (прокаливают) и взвешивают на аналитических весах.

Примеры:



Например: определения Ca^{+2}



Ca^{+2} - определяемый компонент

$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ – осадитель

$\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ – осажденная форма

CaO - гравиметрическая (весовая) форма

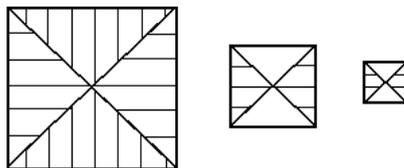
3. Метод осаждения. Основные этапы гравиметрического определения в методе осаждения.

Метод осаждения часто применяется при анализе лекарственных препаратов.

1. *Отбор средней пробы:* Из различных участков партии лекарственного сырья отбирают генеральную пробу в количестве 400-600 гр. Для того, чтобы генеральная проба

была представительной, в ней должны быть представлены все участки лекарственного растения (корень, стебель, листья). Генеральную пробу измельчают, перемешивают и уменьшают ее количество до лабораторной пробы (2,5 г) способом квартования.

Сущность квартования – измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, разравнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на 4 части. Две противоположные части оставляют, с остальными двумя частями повторяют квартование до размеров лабораторной пробы.



2. Расчет навески:

Навеску рассчитывают, исходя из оптимальной массы весовой формы и фактора пересчета F. Фактор пересчета (или аналитический фактор) есть отношение произведения молярной массы определяемой формы на его стехиометрический коэффициент к произведению молярной массы весовой формы на его стехиометрический коэффициент

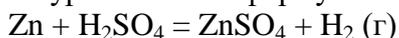
$$F = \frac{mM_A}{nM_{A_mB_n}} \quad \text{для весовой формы состава } A_mB_n$$

где, m и n – стехиометрические коэффициенты. **Расчетная формула оптимальной массы** определяемого элемента для получения весовой формы массой (в) $a = v \cdot f$. Если навеска содержит всего лишь несколько процентов определяемого элемента навеску - a - вычисляют по общей формуле.

$$a = \frac{b \cdot F \cdot 100}{\% A}$$

где, a – навеска образца, b – оптимальная масса весовой формы, 0,5 г для кристаллических, 0,1 г для морфных осадков. %A – процентное содержание анализируемого вещества в навеске –a. F – аналитический фактор.

3. **Растворение навески.** Выбирают легко летучий растворитель. Количество растворителя в миллиметрах рассчитывается на основании химического уравнения по формуле



$$V_p = \frac{1,5 \cdot a \cdot mM_p \cdot 100}{nM_A \cdot \rho \cdot \%}$$

где, V_p – объем растворителя в мл.

a – навеска образца, растворимая в объеме,

M_p – молярная масса растворителя,

M_d – молярная масса растворяемого вещества,

% – процентная концентрация растворителя,

ρ – плотность растворителя.

4. **Осаждение.** Используют летучие осадители

Объем осадителя рассчитывают по формуле:
$$V_o = \frac{1,5 \cdot a \cdot mM_o \cdot 100}{nM_A \cdot \rho \cdot \%}$$

Рассчитать объем 49% HNO_3 $\rho=1.31$, необходимый для растворения 10 г серебряной монеты.

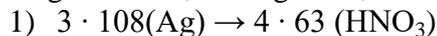
где, V – объем осадителя в мл.

1,5 – коэффициент 1,5 краткого избытка осадителя для полноты осаждения.

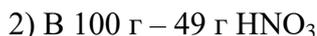
a – навеска образца

M_0, M_a – молярные массы осадителя и анализируемого вещества с их стехиометрическими коэффициентами – плотность и % – процентная концентрация осадителя.

Решить задачу и доказать необходимость 1,5 избытка осадителя.

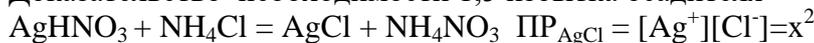


$$10Ag \rightarrow m_{HNO_3} \quad m_{HNO_3} = \frac{10 \cdot 4 \cdot 63}{3 \cdot 108} = 7,7 \cdot 1,5 = 1,66 \text{ г}$$



$$m_{p-pa} \leftarrow 11,6 \quad m_{p-pa} = \frac{1,5 \cdot 10 \cdot 4 \cdot 63 \cdot 100}{3 \cdot 108 \cdot 49} = 238$$

Доказательство необходимости 1,5 избытка осадителя



$$x = [Ag^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

При 1,5 избытка осадителя

$$m = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 170 = 0,0017 \text{ г/л}$$

$\text{ПР}_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = x(x + 0,005)$ $x \ll 0,05$, тогда

$$x = [Ag^+] = \frac{\text{ПР}_{AgCl}}{3 \cdot 10^{-2}} = 0,210^{-8} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Следовательно,}$$

$$m_{AgNO_3} = 2 \cdot 10^{-7} \cdot 170 = 340 \cdot 10^{-7} = 0,000034 \text{ г,}$$

что ниже чувствительности аналитических весов.

а) Требования, предъявляемые к осадителю:

1. Выбирают тот осадитель, который наиболее полно осаждает определяемое вещество.

Пример ПР: $\text{ПР}_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $\text{ПР}_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$; $\text{ПР}_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$

Следовательно, ион свинца (II) наиболее полно осаждается сульфидом аммония или сероводородом.

2. Следы осадителя должны хорошо отмываться.

3. Предпочтение отдают летучим осадителям: аммиак, сульфаммония, сероводород.

б) Требования к осаждаемой форме.

1. ПР осадка должна быть порядка $10^{-6} - 10^{-8}$.

2. Осадок должен быть крупнокристаллическим.

3. Осадок должен легко переводиться в весовую форму.

в) Требования, предъявляемые к весовой форме.

1. Весовая форма должна отвечать точной формуле.

2. Должна быть устойчива к действиям атмосферы и нагреву при высоких температурах.

Осаждение проводят из подогретых растворов в целях коагуляции коллоидных частиц и понижения адсорбции примеси

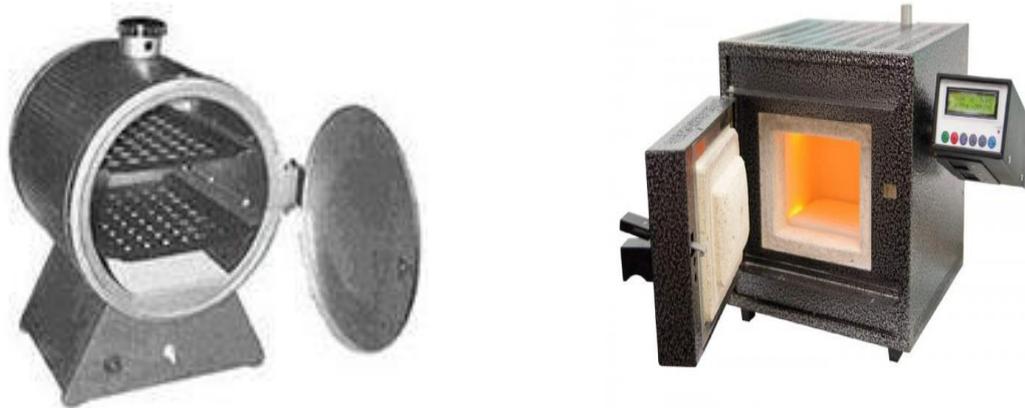
5. Фильтрование и промывание осадка.

Используют беззольные фильтры, поэтому такие фильтры не влияют на вес осадка после обжига и прокаливания (рис.8.1). Вещества, взаимодействующие с фильтром при обжиге (например $AgCl$), фильтруют в тиглях Гуча или стеклянных фильтрах Шотта.

Для ускорения фильтрования сначала пропускают через фильтр маточный раствор, затем в стакане декантируют осадок небольшими порциями растворителя H_2O и полностью переносят на фильтр (рис. 8.2).

6. Высушивание и прокаливание.

Высушивание проводят в сушильных шкафах при $t=100-120^{\circ}\text{C}$ в бюксах. Прокаливание проводят в муфельных печах при $t=700-900^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы (рис.8.3).



8.3-рисунок

7. Взвешивание проводят: на аналитических весах, уточнив примерный вес на технических весах. Перед взвешиванием тигель остужают на мраморной плите, охлаждают в эксикаторе. Если результаты двух последних измерений отличаются не более, чем $+0,0002$ грамма, это указывает на достижение постоянной массы (рис.8.4).



8.4-рисунок

8. Расчет результатов анализа. Содержание определяемого вещества в граммах и в процентах рассчитывают по формулам.

Масса опред. вещества – а $m_A = b \cdot F$

в навеске весовой формы (b)

Процентное содержание определяемого вещества

$$\% A = \frac{b \cdot F \cdot 100}{a}$$

в навеске – а

4. Преимущества и недостатки гравиметрии. Применение гравиметрии

Метод считается самым точным. Точность гравиметрических определений составляет 0,01-0,005%. Поэтому в ряде случаев метод считается арбитражным при определении спорных результатов по другим методам. Основным недостатком метода является трудоемкость операции гравиметрии, на проведение которой требуются много времени.

Гравиметрию применяют при анализе большинства веществ и фармацевтических препаратов. Наиболее часто используют для определения количества летучих веществ и воды, а также зольности препаратов.



Вопросы и ситуационные задачи

1. Классификация методов количественного анализа.
2. Требования к реакциям, применяемым в количественном анализе.
3. Классификация и сущность гравиметрических методов, три типа химиогравиметрических определений.
4. Требования к окислителю и осадителю осаждаемой формы анализируемого вещества.
5. Расчет результата анализа, преимущества и недостатки гравиметрии.
6. В чем необходимость взятия 1,5 кратного избытка растворителя, осадителя, окислителя.
7. Выберите осадитель для полного осаждения катионов бария и железа (III).
8. Точность технических, электронных и аналитических весов.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 9

Титриметрический анализ. Основные понятия. Требования к реакциям титриметрии. Классификация титриметрии. Кислотно-основное титрование.

ПЛАН:

1. Сущность титриметрического анализа. Основные понятия. Требования к реакциям, классификация.
2. Реактивы применяемые в титриметрии.
3. Способы выражения концентраций в титриметрии.
4. Виды титрований.
5. Определение конечной точки титрования (КТТ).
6. Кислотно-основное титрование.

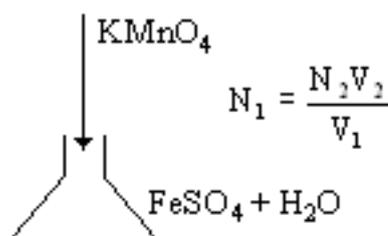
Цель лекции: формирование знания студентов о сущности титриметрического анализа, классификации, требования к реакциям и установочным веществам применяемым в титриметрии.

Ключевые слова: титрование эквивалентная точка, стандартные растворы, титранты, конец точки титрование, индикаторы, фиксанал.

1. Сущность титриметрического анализа. Основные понятия. Требования к реакциям, классификация.

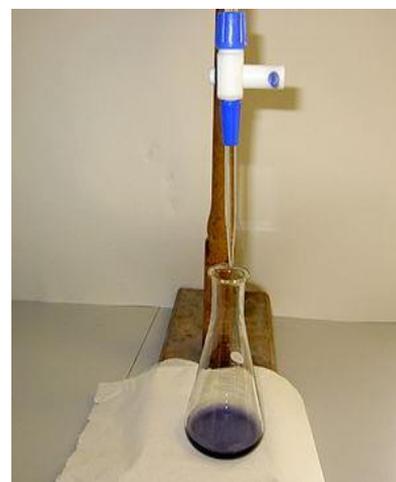
Несмотря на высокую точность, гравиметрический анализ является трудоемким и требует большой затраты времени. Тогда как для контроля непрерывных технологических процессов требуются экспрессные (скоростные методы). Самый тщательно выполненный анализ (не смотря на высокую точность) становится бесполезным, если его результаты получены слишком поздно.

Объемные методы анализа имеют огромное преимущество в отношении скорости и простоты выполнения анализа. Например, граммовое содержание количества железа (III) в соли Мора, определение которого по методу гравиметрии требовало много времени, может быть определено методом титриметрии, (при достаточно хорошем навыке работы) в течении нескольких минут.



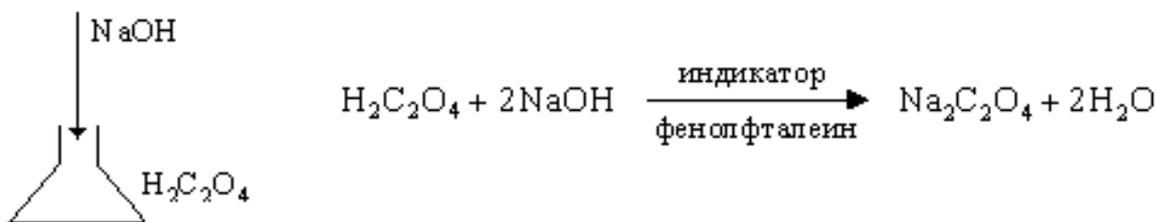
Определив по измерительному сосуду – бюретке точный объем израсходованного реагента точной концентрации и зная объем раствора определяемого вещества по закону эквивалентности, можно рассчитать нормальность, следовательно, и массу определяемого вещества.

Титриметрический или объемный метод – это метод количественного анализа, в котором необходимо точное измерение объемов растворов веществ, реагирующих между собой. Название метода произошло от слова титр, что означает концентрацию в г/см³, т.е. титр – это число граммов растворенного вещества в 1 см³ раствора и обозначается буквой Т с указанием формулы вещества. Например, ТН₂SO₄ = 0,0049 г/см³ означает, что 1 см³ данного раствора содержит 0,0049 г серной кислоты.



Сущность титриметрического метода состоит в определении количества вещества в растворе посредством точного измерения объемов стехио-метрически (эквивалентно реагирующих растворов, причем концентрация одного из них известна). *Раствор с точной концентрацией называют титрантом. Раствор определяемого вещества называют титруемым раствором.* Сущность основного приема титрического анализа титрования заключается в том, что к определяемому веществу титруемого раствора, т.е. титранту, добавляют небольшими порциями раствор титранта при перемешивании, до достижения точки эквивалентности. **Точка эквивалентности** – это такой момент

титрования, когда к титруемому раствору прибавлено равноценное (эквивалентное) количества титранта. Т.Э. обнаруживают по различным признакам, чаще всего по изменению окраски раствора индикатора. Пример, с помощью титранта щавелевой кислоты с точной нормальностью определим точную концентрацию раствора щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина (ф/ф).



$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}}} \frac{\text{г} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{литр}}$$

До тех пор, пока в колбе титрования остаётся хоть небольшое количество кислоты, ф/ф не имеет окраски (т.к. среда кислая). В тот момент, когда всё количество щавелевой кислоты отреагирует с щелочью, следующая (первая избыточная) капля щелочи вызывает окрашивание фенолфталеина в малиновый цвет (т.е. "среда щелочная"), что указывает на достижение точки эквивалентности.

Чувствительность и точность метода:

Титриметрическим методом можно определить содержание веществ выше 1%. Точность титриметрического метода уступает гравиметрическому и составляет 0,2%. Однако при правильной работе разница между результатами гравиметрического и титриметрического анализа не велика. Поэтому, учитывая простоту, методы титриметрии применяются больше, чем гравиметрические. Можно выделить 3 существенных отличия методов титриметрии и гравиметрии.

	В титриметрии	в гравиметрии
Количественное определение проводят:	По объёму израсходованного титранта.	По точному весу получ. осадка.
К определяемому веществу добавляют:	Эквивалентное количество титранта.	1,5 кратный избыток реагента.
Применяют реакции:	Нейтрализации Окисл.; восстановления и другие	только осаждения

Основные понятия.

Титрование – к раствору определяемого (титруемого) вещества небольшими порциями прибавляют раствор титранта при перемешивании, до достижения точки эквивалентности.

Титрант – раствор с точной концентрацией с помощью которого проводят титрование.

Точка эквивалентности (ТЭ) – это такой момент титрования, когда к титруемому раствору прибавлено эквивалентное (равноценное) количество титранта.

Аликвотная доля (аликвота) - часть анализируемого раствора взятая для титрования, который отмеривается с пипеткой.

Конечная точка титрования (КТТ) – момент титрования, в которой свойство раствора (цвет) резко изменяется.

Индикатор – вещество, которое резко изменяет свой цвет в ТЭ или вблизи ее.

Кривая титрования – графическое изображение зависимости изменения концентрации (С) определяемого вещества от объема прибавленного титранта (Т).

Требования к реакциям в титриметрии

- Реакция должна протекать стехиометрично между исследуемым веществом и титрантом. Побочные реакции не должны протекать.
- Реакция должна протекать до конца, с константой равновесия не менее 10^{+8} .
- Реакция должна протекать быстро (t^0 , катализатор)
- Возможность определение КТТ вблизи ТЭ.

Классификация титриметрических методов анализа

По типу применяемой реакции методы титриметрии делятся на 3 группы:

Титриметрические методы:

кислотно-основные
м-ды нейтрализации

окислительно-
восстановительн.

осаждения и комплек-
сообразования

Титриметрическим методом можно определить содержание веществ выше 1%.

Преимущество метода: ускоренный метод, простота выполнения анализа.

Недостаток метода: точность титриметрического метода уступает гравиметрическому и составляет 0,2%.

2. Реактивы применяемые в титриметрии.

Для приготовления растворов с точной концентрацией используются стандартные (установочные) вещества. Стандартные вещества делятся на:

Первичное стандартное вещество (первичный стандарт) – применяется для установления концентрации титранта т.е. для стандартизации титранта. Они должны отвечать следующим требованиям:

1. Состав его должен соответствовать химической формуле.
2. Устойчивым на воздухе и в растворе (т.е.не поглощать влагу или углекислый газ из атмосферы)
3. Иметь большую молярную массу эквивалента.
4. Должен быть химически чистым или перекристаллизованным.
5. Легко растворимым в воде.

Приготовление первичных стандартных растворов

На аналитических весах взвешивают навеску вещества, растворяют её в мерной колбе и доводят до метки дистиллированной водой.

1. Масса вещества для приготовления стандартного раствора рассчитывается по формуле

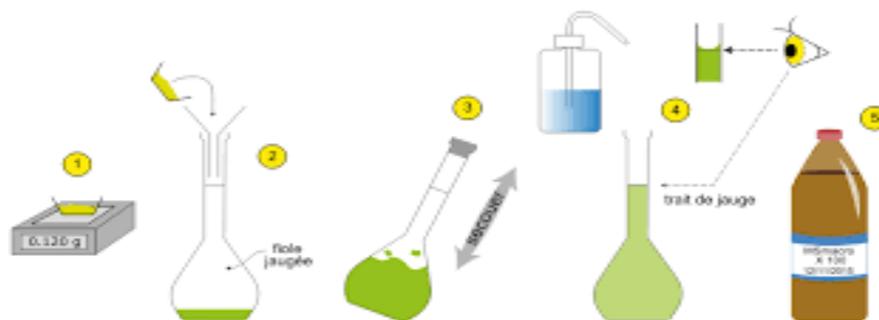
$$a = \frac{N \cdot W}{1000}$$

а – масса вещества
N – нормальность раствора
w – объем колбы
Э – грамм-эквивалент

2. Расчет нормальности раствора по точной навеске

$$N = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{\text{Э} \cdot W}$$

m1 – масса стаканчика
с веществом;
m2 – масса стаканчика
с остатком следами
вещества; W объем колбы



3. Титр раствора рассчитывают по формуле

$$T = \frac{a}{W} \text{ г/см}^3$$

В качестве первичных стандартов в титриметрии применяют- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.

Приготовление вторичных стандартных растворов

Вторичные стандартные растворы не отвечают требованиям первичных стандартов. В начале их готовят приблизительной концентрации разбавлением из более концентрированного раствора и стандартизируют с первичными стандартными растворами.

$$V\% = \frac{N \cdot V}{N_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}} \cdot 100$$

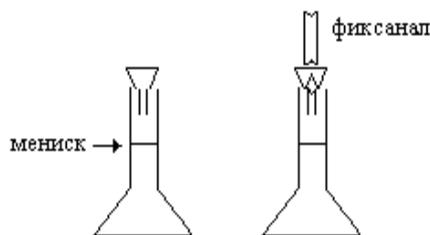
$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{общ}} - V\%$$

точную нормальность устанавливают по формуле

$$N_T = N_{\text{ст}} \cdot \frac{V_{\text{ст}}}{V_T}$$

Приготовление титрантов из «фиксанала».

Фиксанал - представляет собой запаянную ампулу, содержащую точно известное количество стандартного вещества в сухом виде или растворе. Для приготовления стандартного раствора ампулу разбивают, ее содержимое количественно переносят в мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают раствор.



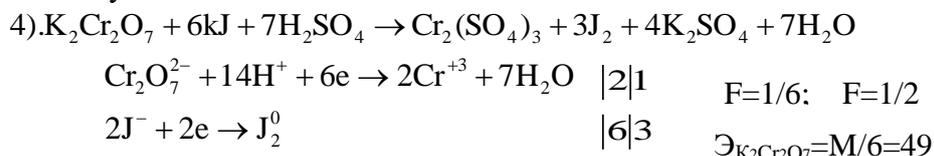
3. Способы выражения концентраций в титриметрии.

В аналитической химии концентрацию титрантов обычно выражают в молярных концентрациях эквивалента. Молярная концентрация эквивалента, как вам известно, это грамм эквивалента вещества, растворенный в 1 дм^3 . Следовательно, нужно иметь четкое представление о самом грамм эквиваленте.

Грамм-эквивалентом называют массу вещества, равноценную (Эквивалентную) одному грамм иону водорода, одному грамм иону одновалентного иона, а в реакциях окисления-восстановления одному заряду, отданному или приобретенному в данной химической реакции. Грамм-эквивалент одного и того же вещества в различных реакциях может быть различным.

- 1). $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ (1) $F=1$ $\text{ЭNa}_2\text{CO}_3 = M/1 = 106$
 2). $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (1/2) $F=1/2$ $\text{ЭNa}_2\text{CO}_3 = M/2 = 53$
 3). $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{HCl} + 2\text{KCl}$ (1/4) $F=1/4$ $\text{ЭK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = M/4 = 7,356$

Одна молекула дихромата калия эквивалентна четырем однозарядным ионам хлора. Поэтому:



Таким образом, надо твердо усвоить, что величины грамм-эквивалента не являются постоянными, а зависят от характера реакции. *Преимущество выражения концентрации в нормальностях заключается в том, что растворы, содержащие равные количества грамм-эквивалентов, реагируют между собой в равных объемах, что значительно упрощает расчеты.*

Рабочие растворы – это растворы титрантов, с помощью которых проводят титрование и определяют концентрацию титруемого раствора. Титр рабочего раствора устанавливают по титру стандартного раствора, т.е. раствора установочного вещества.

Стандартные растворы готовят растворением точной навески установочного вещества в мерной колбе и доведением объема раствора до метки.

1. Титр раствора рассчитывают по формуле

$$T = \frac{a}{W} \text{ г / см}^3$$

где a – масса вещества, растворенная в объеме, w – объем мерной колбы.

2. Масса вещества для приготовления стандартного или раствора рассчитывается по формуле

$$a = \frac{\text{Э} \cdot N \cdot W}{1000}$$

a – масса вещества
 N – нормальность раствора
 w – объем колбы
 Э – грамм-эквивалент

3. Расчет нормальности раствора по точной навеске

$$N = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{\text{Э} \cdot W} \text{ г} \cdot \text{эkv}$$

m_1 – масса стаканчика с веществом; m_2 – масса стаканчика с оставшимися следами вещества после высыпания через воронку в колбу объемом W см^3 ; $m_1 - m_2$ – аналитическая масса навески, растворенная в мерной колбе объемом W .

4. Расчет титра из нормальности $T = \frac{\text{Э} \cdot N}{1000} \text{ г / см}^3$ или из навески $T = \frac{a}{W}$

5. Нормировочный коэффициент

$$K = \frac{N_{\text{истинное}}}{N_{\text{теоретическое}}} N_{\text{истинное}} = K \cdot N_{\text{теор}} = K \cdot 0,1$$

ГФ рекомендует готовить стандартные растворы с поправочным коэффициентом в пределах 0,98 – 1,02.

4. Виды титрований.

В титриметрическом анализе применяют:

1. *Прямое титрование* – определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором титранта или наоборот.

2. *Обратное титрование* (*титрование по остатку*) – к раствору анализируемого вещества прибавляют избыток первого титранта, который взаимодействует с веществом. Остаток непрореагировавшего титранта оттитровывают вторым титрантом.

3. *Заместительное титрование* – к раствору анализируемого вещества прибавляют какой-либо реагент, образовавшийся заместитель оттитровывают титрантом.

5. Определение конечной точки титрования.

Визуальные методы – при проведении реакции визуально наблюдают изменение или исчезновение окраски индикатора. В свою очередь визуальные методы делятся на:

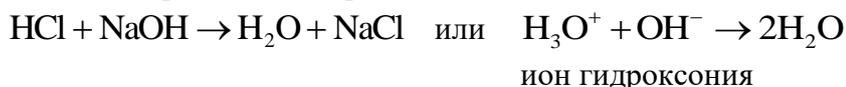
Безиндикаторный – КТТ определяется по появлению или по исчезновению окраски раствора. Например: перманганатометрическое титрование.

Индикаторный – в титруемый раствор вносят индикатор. По резкому изменению окраски титруемого раствора определяют КТТ.

Инструментальный – КТТ устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора. Изменение фиксируют на приборах.

6. Кислотно-основное титрование

Основано на реакции нейтрализации.



В зависимости от применяемого метода нейтрализации титрант классифицируется:

1. Ацидаметрия: титрантом являются растворы кислот.

2. Алкалометрия: титрантом являются растворы щелочей. Поскольку серная или соляная кислоты не отвечают требованиям стандарта, в ацидиметрическом титровании растворы этих кислот стандартизируют раствором кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Безводную соду для приготовления стандартного раствора нельзя применить, так как в процессе взвешивания она поглощает влагу из атмосферы и следовательно, изменяется ее состав. Рабочие растворы щелочи для алкалометрии так же нельзя приготовить по точной навеске, т.к. они сильно поглощают влагу и углекислый газ из атмосферы при взвешивании и не отвечают требованиям стандарта. Поэтому раствор щелочи готовится приближенной концентрации, а затем стандартизируется раствором дигидрата щавелевой кислоты, отвечающей требованиям стандарта.

	Титранты	Стандарты	Индикаторы
Алкалометрия	Растворы щелочей	Дигидрат щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Метилоранж фенолфталеин
Ацидиметрия	Растворы кислот	Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Метилоранж, фенолфталеин

Вопросы и ситуационные задачи



1. Преимущества и недостатки титриметрических методов.
2. Сущность титриметрического метода и процесса титрования.
3. Сущность понятий титрант, титруемый раствор, точка эквивалентности. Привести пример.
4. Чувствительность и точность методов титриметрии.
5. Отличительные признаки титриметрии от гравиметрии.
6. Классификация методов титриметрии и требования к реакциям.
7. Грамм эквивалент и фактор эквивалентности. Примеры.
8. Титр и формулы расчета титра. Примеры.
9. Формула расчета навески для приготовления стандартного раствора.
10. Формула расчета эквиволярной (нормальной) концентрации раствора, приготовленной по точной (аналитической) навеске.
11. Коэффициент нормирования к нормальности.
12. Требования к установочным (стандартным) веществам.
13. Приготовление стандартного раствора. Фиксаналы и их применение.
14. Классификация кислотно-основного титрования, титранты стандарты, применяемые индикаторы, а также назначение (сфера использования).
15. Рассчитайте навеску $\text{Na}_2\text{BuO}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 0,1 н раствора в мерной колбе объемом 250 мл.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1, 2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

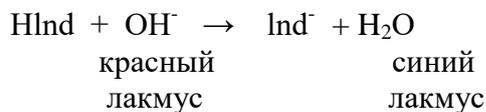
Лекция № 10

Индикаторы кислотно-основного титрования. Теория индикаторов. Понятия о кривых кислотно-основного титрования и скачка титрования.

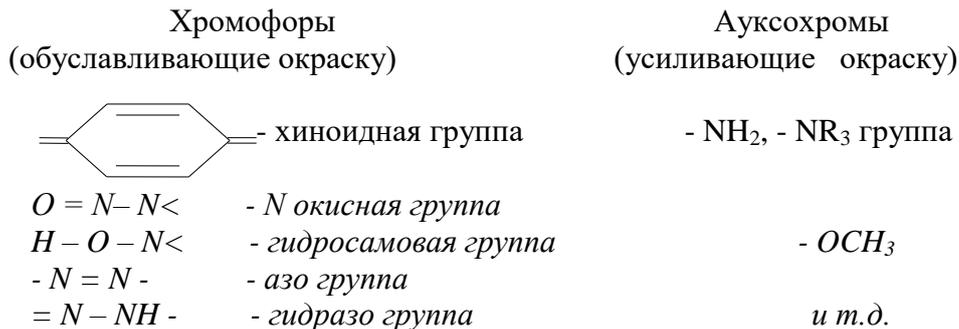
ПЛАН

1. Индикаторы кислотно-основного титрования.
2. Ионная, хромофорная, ионно-хромофорная теория индикаторов.

Обе формы имеют окраску, такие индикаторы называют двухцветными, Если одна из форм индикатора не имеют окраску, ее называют одноцветной. Например, фенолфталеин, который в кислой среде бесцветен, в щелочной среде имеет красную окраску. Существует две взаимодополняющие теории объясняющие изменение окраски индикатора. 1). Согласно **ионной теории**, ионизованная и неионизованная формы индикатора имеют различный цвет

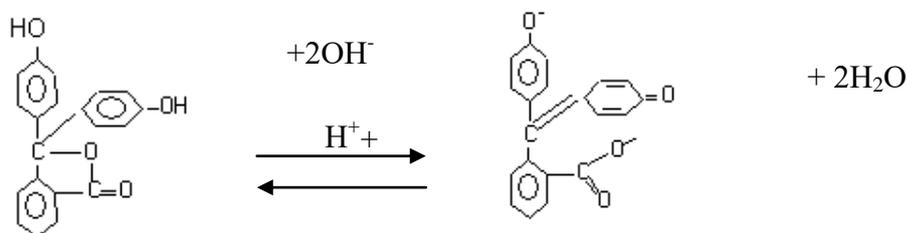


2). Согласно **хромофорной теории**, при изменении pH среды происходит изменение строения молекулы индикатора, связанное с появлением или изменением хромофорных групп.



В настоящее время обе эти теории объединены в одну **ионно-хромофорную теорию** и изменение окраски индикаторов объясняется с позиции протолитической теории. Рассмотрим подробно два наиболее типичных представителя индикаторов реакции нейтрализации.

1). **Фенолфталеин** является представителем 3-фенилметановых индикаторов

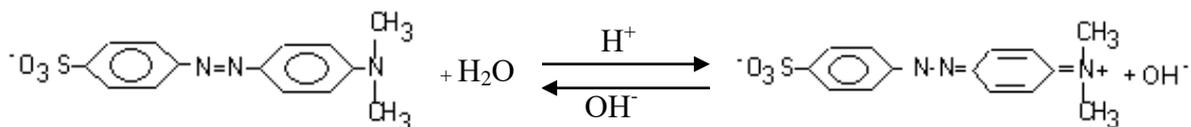


H₂Ind безцветн. pH < 8

Ind²⁻ красный pH > 9

Фенолфталеин – порошок белого цвета. В качестве индикатора используют его 0,1% раствор в 50 % спирте.

2). **Метилоранж** – является представителем индикаторов группы азо соединений

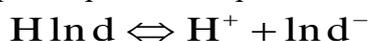


Ind⁻ желтый pH > 4,4

в кислой среде имеет

HInd⁺ красный pH < 3,4

желтой окраски. В кислой среде м.о. протонируется, образуя хромофор хиноидного типа красной окраски. С изменением в растворе концентрации ионов водорода равновесие:



смещается в ту или другую сторону.

3. Интервал pH перехода окраски индикаторов

Интервал значений pH, при котором индикатор изменяет свою окраску, называется **интервалом перехода окраски индикатора**. Каждый индикатор имеет свой интервал pH перехода окраски, который связан с величиной константы его диссоциации.

$$\text{Hln d} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ln d}^-$$
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{ln d}^-]}{[\text{Hln d}]} \quad [\text{H}^+] = K \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$
$$\lg[\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]} \quad \text{умножив обе части на } -1, \text{ получим}$$
$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]} \quad \text{или } \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{Hln d}]}{[\text{ln d}^-]}$$

Вблизи точки эквивалентности среда становится слабо кислой, все еще будет преобладать протонированная, т.е. неионизованная форма (Hln d) больше 90% (ln d) меньше 10% составляет ионизованная форма ln d⁻.

Следовательно, неионизованная форма существует до

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{10}{90} = \text{pK} - \lg 10^{-1} = \text{pK} + 1 \quad \text{таким образом, } \text{pH} = \text{pK}_{\text{Ind}} \pm 1$$

Окраску ионизированной формы мы воспринимаем только лишь при ее 10 кратном избытке, то есть при (ln d⁻) больше 90% и (Hln d) меньше 10%. Следовательно, ионизованная форма существует при

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{90}{10} = \text{pK} - \lg 10 \quad \text{или } \text{pK} - 1.$$

Таким образом, **изменение окраски индикатора происходит в интервале ΔpH = pK ± 1**. По этой формуле можно вычислить интервал перехода любого индикатора, зная его константу диссоциации.

Метилоранж K=10 pK=4. pH=4 ± 1 красн < 3 $\frac{\text{pH}}{\text{pT}=4}$ 5 < желтый

Фенолфталеин K=10 pK=9 pH=9 ± 1 безцвет < 8 $\frac{\text{pH}}{\text{pT}=9}$ 10 < красная

Величина pH, равная константе индикатора, при которой концентрации обеих форм индикаторов равны, называется **показателем титрования индикатора**. pT для фенолфталеина = 9, pT для метилоранжа = 4.

4. Кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования – это графическое изображение изменения pH раствора при постепенном прибавлении титранта к титруемому раствору. Построение кривых титрования необходимо для правильного выбора индикатора. В зависимости от титранта и титруемого вещества различают 3 вида кислотно-основного титрования:

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием.



титруемое титрант
вещество

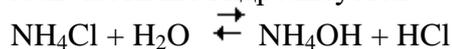
Образующаяся соль не гидролизует, поэтому в точке эквивалентности среда нейтральная pH=7.

2. Титрование слабого основания сильной кислотой:



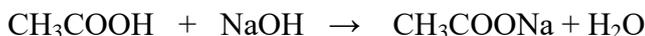
титруемое титрант
вещество

Образующаяся соль частично гидролизуется



Среда слабо кислая, $\text{pH} < \text{меньше семи}$.

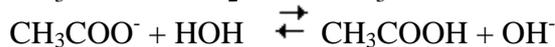
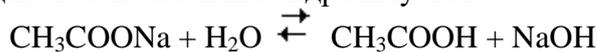
3. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



титруемое титрант

вещество

Образующаяся соль частично гидролизуется



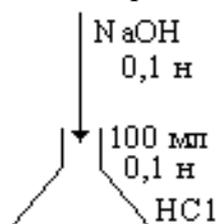
среда щелочная

Кривые кислотно-основного титрования, представляющие собой зависимость pH титруемого раствора (ордината) от количества прибавленного титранта (абцисса), позволяют ответить на два вопроса:

1. Возможно ли провести определение вещества титриметрическим методом.

2. Если возможно, то какой индикатор подходит для определения точки эквивалентности. Для построения кривых титрования производят расчет pH титруемого по соответствующим формулам, выведенным из констант диссоциаций кислот и оснований.

I. Построение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.



титруемое титрант
вещество

1. Начала титрования: Титрант не прибавлен, концентрация водорода равна концентрации титруемой сильной кислоты

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \cdot 10^{-1} = (-1) \lg 10 = 1 \quad \text{pH} = 1$$

до эквивалентной точки C_{HCl} вычисляем по формуле: $C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1$

2. Прибавлен 50 мл щелочи, что составляет 50% от 100 мл щелочи необходимого (эквивалентного) 100 мл 0,1 н соляной кислоты. Следовательно, осталось недотитрованным 50 мл соляной кислоты 20 мл-0,1 м

$$C_{\text{HCl}} = \frac{100 - 50}{150} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1 \quad \text{pH} = -\lg 3,3 \cdot 10^{-2} = 1,5$$

3. точка прибавлен 90 мл щелочи, $\text{pH} = 2,3$.

4. точка прибавлен 99,98 мл щелочи, $\text{pH} = 4,2$.

5. В эквивалентной точке $\text{pH} = 7,0$. После эквивалентной точки избыточную концентрацию щелочи вычисляют по

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} \cdot 0,1 \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}/C_{\text{NaOH}}$$

Таблица построения кривой титрования

№	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		pH
	V	%	V	%	
1	0	-	20 мл	100	1
2	50	50	50	50	1,5
3	90	90	10	1	2,3
4	19,98	99,9	0,02	0,1	4,2
5	2/10	-	0,00		7,0
			Избыток NaOH		
6	100,02	100,1	0,02	0,1	9,7
7	20,2	101,0	0,2	1	11
8	22	110	2,0	10	12
9	40	200	20,0	100	13

6. Для достижения точки эквивалентности нужно добавить 0,02 мл, тогда как объем одной капли составляет 0,04 мл и при его добавлении в растворе окажется 0,02 мл избытка щелочи.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{100,1 - 100}{100,1 + 100} - \frac{0,1}{200,1} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}/5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-10}$$

pH=9,7

7. Прибавлен 110 мл щелочи, из которых 10 мл остается в избытке, в котором

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{110 - 100}{210} \cdot 0,1 = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-11} = 2,0 \cdot 10^{-12}$$

pH = 12 - lg 2,1 = 12 - 0,3 = 11,7

8. Прибавлен 150 мл щелочи, из которых 50 мл избытка щелочи, в котором содержится

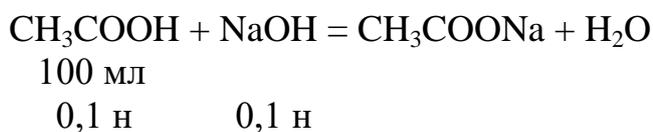
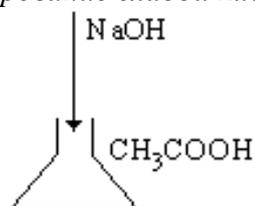
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{150 - 100}{250} \cdot 0,1 = \frac{50}{250} \cdot 0,1 = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-13}$$

pH = 12,3

Откладывая расчетные значения pH по ординате процент или объем прибавленного титранта по абсциссе строим кривую титрования, как видно из кривой титрования pH титруемого раствора изменяется не плавно, а скачкообразно. Скачкообразное изменение величины pH вблизи точки эквивалентности называется **скачком титрования**. При титровании кислоты сильным основанием скачок титрования составляет pH=4-10=6 единиц.

Середина скачка титрования соответствует, как след. ожидать pH=7. В данном случае можно использовать все индикаторы, окраска которых изменяется в данном интервале pH от 4-10, т.е. можно использовать все индикаторы от фенолфталеина до метилоранжа.

1. Титрование слабой кислоты сильным основанием.



1). Начало титрования 0,1 рассчитаем рН 0,1 н уксусной кислоты по уравнению

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}} \quad \text{pH} = (\text{p}K_{\text{к}} + \text{p}C_{\text{к}}) / 2 = (4,8 + 1) / 2 = 2,9$$

2). При прибавлении 50, 90, 99, 98 мл NaOH (до точки эквивалентности) в титруемом растворе образуется ацетатная буферная смесь, рН которой вычисляется по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}} / C_{\text{с}}$$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{50}{50} = 4,75 - \lg 1 = 4,75$$

№	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		рН
	V	%	V	%	
1	0	0	20	100	2,9
2	50	50	50	50	7,75
3	90	90	10	10	5,75
4	99	99	1	1	6,75
5	99,98	99,9	0,1	0,1	8,4
6	В точке эквивалентности				8,9
			Избыток щелочи		
7	20,02	100,1	0,02	0,1%	10
8	20,2	101,0	0,2	-1%	11
9	22	110	2,0	-10%	12

3). Прибавлен 90 мл NaOH

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{10}{90} = 5,75$$

$$\text{pH} = 4,8 - \lg \frac{0,01}{0,09} = 4,8 - \lg 0,1 = 4,8 - \lg 10^{-1} = 5,8$$

4). Прибавлен 99,00 мл NaOH

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{1}{99} = 6,75$$

5). Оттитровано 99,98% кислоты, остался 0,02% кислоты

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{к}}^{\text{начальное}} - C_{\text{к}}^{\text{конечное}} = 0,1 - 0,0001 = 0,0999$$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,02}{99,98} = 4,75 + 3,3 = 8,05$$

6). В точке эквивалентности будет оттитровано все 100% кислоты и в титруемом растворе нет дотитрованной кислоты. Теперь уже титруемая смесь не является буферной смесью. В колбе титрования только соль ацетата натрия. Поэтому рН данного раствора рассчитывается по формуле, выведенной для соли слабой кислоты.

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_{\text{к}} - \text{p}C_{\text{с}}}{2} = 7 + \frac{4,75 - 1}{2} = 7 + \frac{3,75}{2} = 7 + 1,87 = 8,7$$

7). Точку эквивалентности установить нельзя, т.к. прибавление 1 капли NaOH приводит к 0,04-0,02 мл избытка NaOH и рН титруемого раствора определяется избыточной концентрацией щелочи, рассчитывается, как указано выше, по формуле

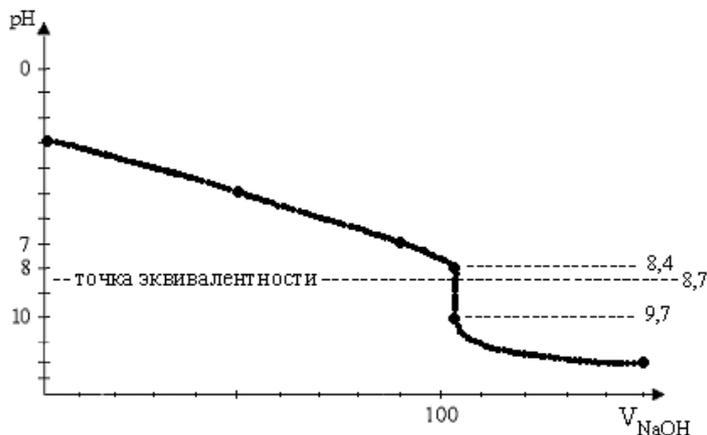
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot 0,1 = \frac{0,02}{200,02} \cdot 0,01 = 5 \cdot 10^{-5}$$

pOH=4 [H]=1·10⁻¹⁴/5·10⁻⁵=2,10⁻¹⁰ pH=9,7

8). Прибавл. 150 мл NaOH, тогда pH=12,3.

Как видно из кривой титрования, скачок титрования от pH~8 до pH ~ 10.

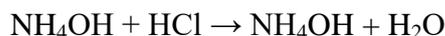
Для определения точки эквивалентности метилоранж не подходит. Лучше подходит фенолфталеин, у которого pT=9 точно соответствует точке эквивалентности



Скачок
ΔpH ~ 8 до 10

Рис.2. Кривая титрования слабой кислоты щелочью.

Аналогичным образом постройте дома кривую титрования слабого основания сильной кислотой.



Начало титрования по формуле $\text{pH} = \text{pK}_B + \frac{\text{pK}_o - \text{pC}_o}{2}$ для слабого основания.

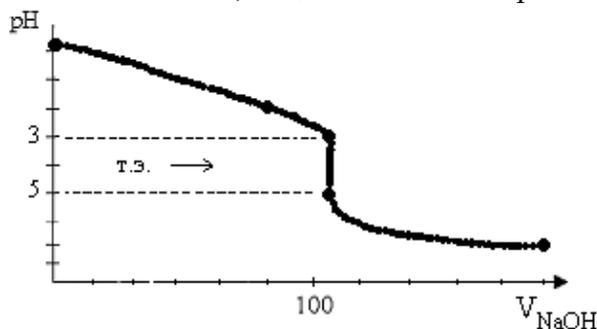
Остальные точки до точки эквивалентности рассчитывают по формуле для аммиачной буферной смеси

$$[\text{H}^+] = \frac{K_B \cdot C_c}{K_o \cdot C_o}$$

или pH рассчитывают по

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_o - \lg C_c/C_o$$

Все точки после точки эквивалентности рассчитывают по $[\text{H}^+] = C_k$. Скачок титрования составит от 3-5. Следовательно, подходит индикатор метилоранж.



Вопросы и ситуационные задачи



1. Природа кислотно-основных индикаторов и причина изменения их окраски.
2. Приведите примеры ауксохромным и хромофорным группам.
3. Распишите графические формулы метилоранжа и фенолфталеина и объясните изменение их цвета с позиции ионно-хромофорной теории

индикаторов.

4. Выведите расчетную формулу ΔpH изменения цвета индикатора. Дайте определение величине pT_{Ind} .
5. Напишите формулы расчета pH до и после точки эквивалентности при титровании сильной кислоты с щелочью.
6. Напишите формулы расчета pH до и после точки эквивалентности, а также в точке эквивалентности при титровании слабой кислоты щелочью.
7. Постройте кривую титрования раствора аммиака соляной кислотой и рассчитайте величину скачка титрования.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга I том 2014 г.

Дополнительная литература

1. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1982
2. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция 11

Окислительно-восстановительное титрование. Классификация. Уравнения Нернста. Факторы влияющие на скорость и редокс пары потенциала ОВР. Виды титрования. Кривые в редоксиметрии.

План:

1. Сущность редоксиметрии. Классификация. Виды титрования.
2. Индикаторы редоксиметрии. Классификация.
3. Интервал перехода изменения окраски редокс индикаторов.
4. Построение кривой окислительно-восстановительного титрования.

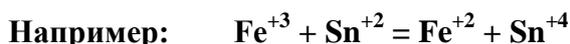
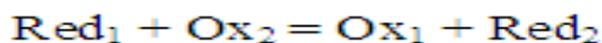
Цель лекции: формирование знания студентов о сущности окислительно-восстановительного титрование, об индикаторах редоксиметрического титрования и построение кривой окислительно-восстановительного титрования.

Ключевые слова: редоксиметрия, стандартный потенциал, равновесный потенциал, уравнение Нернста, оксидиметрия, редуктометрия, прямое, обратное, заместительное титрование, визуальным метод, безиндикаторный метод, индикаторный метод,

специфические индикаторы, редокс индикаторы, обратимые редокс индикаторы, необратимые редокс индикаторы, интервал перехода окраски редокс индикатора, кривая окислительно-восстановительного титрования.

1. Сущность редоксиметрии. Классификация. Виды титрования.

Методы окислительно - восстановительного титрования (редоксиметрия) основаны на использования реакций с переносом электронов окислительно-восстановительных реакций.



В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют две редокс- пары. В выше приведенной реакции $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ являются редокс-парами. Химическая активность редокс-пары характеризуется величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала (E^0). Стандартный потенциал - это потенциал, измеренный по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода в ниже следующих условиях:

1. концентрации окислителя и восстановителя равны между собой;

2. концентрация иона водорода равна 1 моль/дм³, т.е. pH=0.

Редокс потенциалы для остальных случаев, не отвечающих стандартным условиям называются равновесным редокс потенциалом и рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln [\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

где E^0 – стандартный редокс потенциал,

F – постоянная Фарадея - $9,65 \cdot 10^4$ кулон.

R – молярная газовая постоянная -8,3 Дж/моль,

T – абсолютная температура,

n – число электронов, участвующих в ОВР.

Подставив в уравнение Нернста значения F и R (для 20°C) и преобразовав натуральный логарифм в десятичный, получим:

$$\ln \frac{RT}{F} = 0,0591g$$

$$E_p = E^0 \pm 0,059/n \cdot \lg [\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

Глубина и полнота протекания ОВР зависит от константы равновесия. Величина константы равновесия ОВР определяется разностью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар участвующих в реакции. Для протекания ОВР с большой скоростью до конца разность потенциалов (т.е. ЭДС)

должно быть не менее 0,4- 0,5 в. Константа равновесия реакции вычисляют по следующей формуле:

$$\lg K = \frac{(E_{ox}^0 - E_{red}^0) * n}{0,059}$$

Все это необходимо учитывать при выборе реакции окислительно-восстановительного титрования.

Факторы влияющие на скорость и редокс пары потенциала ОВР.

1. Концентрация реагентов:
2. Влияние рН раствора:
3. Температуры
4. Катализатор

Требования к реакциям окисления-восстановления.

1. Реакции должны протекать практически до конца ($K \geq 10^8$, ЭДС > 0,4 в)
2. Реакция должна протекать достаточно быстро (t^0 , катализатор)
3. Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы не должны протекать.
4. Конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно.

Классификация метода.



1. Классификация по характеру титранта:

а) *оксидиметрия*- методы определения восстановителей с применением титранта окислителя.

б) *редуктометрия*- методы определения окислителей с применением титранта восстановителя.

2. Классификация по природе реагента:

	титранты
перманганатометрия	– KMnO_4
броматометрия	– KBrO_3
дихроматометрия	– $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
йодиметрия	– I_2
нитритометрия	– NaNO_2
йодатометрия	– KIO_3
хлорйодометрия	– ICl
иодометрия	- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
цериметрия	- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
бромометрия	- VCl_2

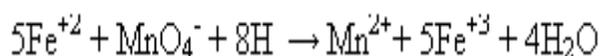


Виды титрования.

1. Прямое титрование

Метод проводят тогда, когда скорость реакции велика, т.е. ЭДС > 0,4 в.

Например: определение массы Fe^{+2}

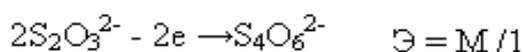
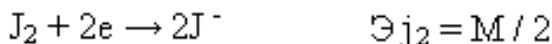
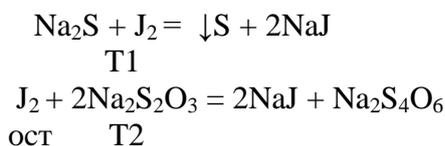


$$a_{\text{Fe}^{+2}} = \vartheta_{\text{Fe}^{+2}} * N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / 1000;$$

2. Обратное титрование (титрование по остатку).

Метод проводят тогда, когда реакция протекает медленно, а также используют для определения летучих веществ и тех соединений, которые непосредственно не реагируют с титрантом.

Например: определение массы Na_2S

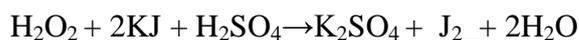


$$m_{\text{Na}_2\text{S}} = \vartheta_{\text{Na}_2\text{S}} (N_{\text{J}_2} V_{\text{J}_2} - N_{\text{тиос}} V_{\text{тиос}}) / 1000$$

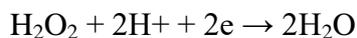
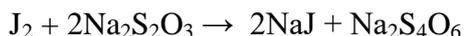
3. Заместительное титрование.

Метод проводят тогда, когда определяемое вещество не реагирует с титрантом или реакция протекает не стехиометрично.

Например: определение массы H_2O_2



замес



$$m \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{ЭH}_2\text{O}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot V}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 1000}$$

2. Индикаторы редоксиметрии. Классификация.

Для установления точки эквивалентности окислительно-восстановительного титрования применяют визуальные или инструментальные методы. В титриметрических редокс-методах конец точки титрования (КТТ) определяют визуальным методом. Визуальные методы классифицируются :



1. Безиндикаторный метод - используют окраску титранта или титруемого вещества. КТТ определяют по появлению окраски титранта или по исчезновению окраски титруемого вещества. Например: в перманганатометрии в качестве индикатора участвует сам титрант KMnO_4 .

2. Индикаторный метод – в титруемый раствор добавляют индикатор. Метод делятся на:

1) *Специфические индикаторы*- это такие индикаторы, которые вступают в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем с образованием окрашенных соединений. Например: крахмал в присутствии иода окрашивается в синий цвет или тиоцианат ион является индикатором иона железа (III).

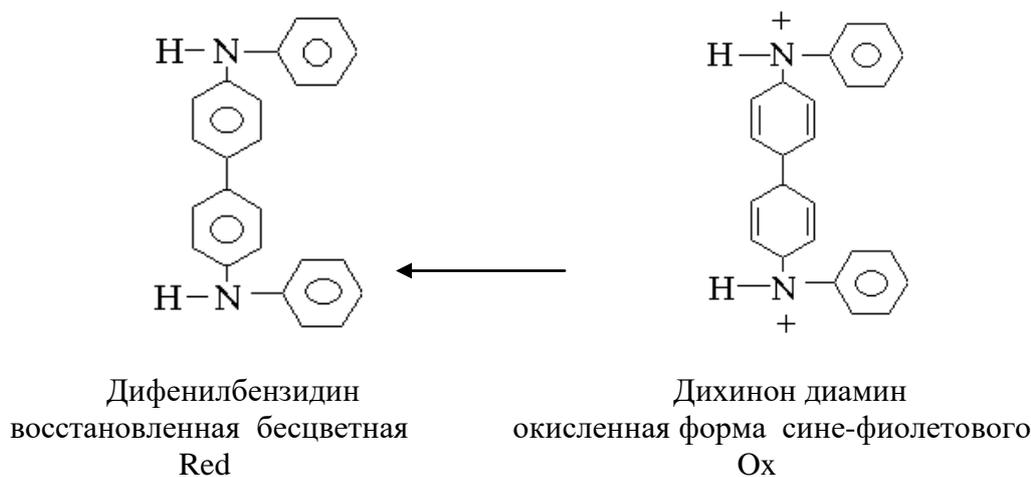
2) *Редокс индикаторы* – это такие индикаторы, которые изменяют свою окраску при определенном потенциале раствора. Эти индикаторы способны обратимо или необратимо окисляться или восстанавливаться, причем их окисленные и восстановленные формы имеют различные цвета.

Следовательно, редокс индикаторы существуют в двух формах :

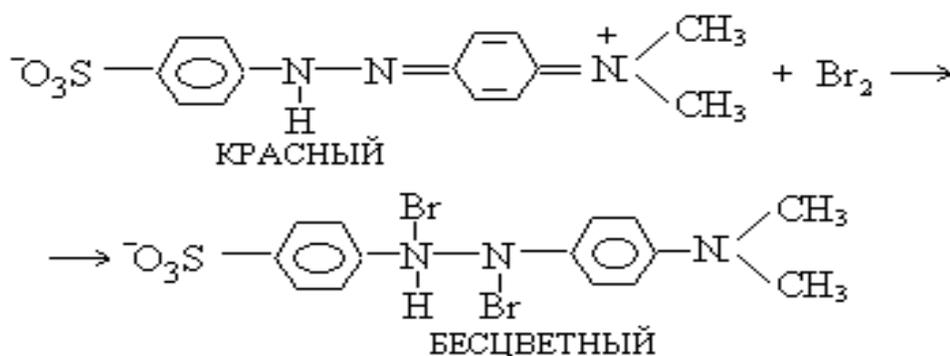


В свою очередь редокс индикаторы делятся на:

а) Обратимые редокс индикаторы – это индикаторы, которые обратимо изменяют свою окраску в зависимости от редокс потенциала раствора в ТЭ или вблизи ее. При этом строения молекулы индикатора не разрушаются. Например: рассмотрим изменение окраски одного из редокс индикаторов дифениламина. Молекула дифениламина в кислой среде димеризована в дифенилбензидин.



б) Необратимые редокс индикаторы – это индикаторы, которые изменяют свою окраску при достижении определенного значения потенциала в ТЭ или вблизи ее. При этом строения молекулы индикатора необратимо разрушаются. Например: метилоранж



3. Интервал перехода изменения окраски редокс индикаторов.

Индикаторы кислотно-основного титрования изменяли свою окраску в узком интервале рН. Редокс индикаторы меняют свою окраску также в определенном интервале редокс потенциалов раствора, который определяется уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Jnd окс}]}{[\text{Jnd восст}]}$$

где E° - стандартный потенциал индикатора, $[\text{Jndокс}]$ и $[\text{Jndвосст}]$ – концентрации окислительной и восстановительной форм индикатора. При условии равенства $[\text{Jndокс}] = [\text{Jndвосст}]$ редокс потенциал индикатора равен нормальному стандартному потенциалу E° .

Наш глаз различает один цвет из двух лишь при десятикратном избытке одного из них. А это значит, что интервал потенциала перехода окраски индикатора, при котором происходит заметное изменение цвета, лежит в пределах отношений концентрации двух форм индикаторов от $1/10$ до $10/1$.

$$\text{При } [J_{\text{ndo}}] / [J_{\text{ндв}}] = 1 / 10 \quad E = E_o + 0,059/n \lg *10^{-1} = E_o - 0,059/n$$

$$\text{При } [J_{\text{ndo}}] / [J_{\text{ндв}}] = 10 / 1 \quad E = E_o + 0,059/n \lg *10 = E_o + 0,059/n$$

Таким образом, интервал перехода окраски редокс индикатора

$$E = E^o \pm 0,059/n$$

Рассмотрим изменение окраски одного из редокс индикаторов дифениламина. Рассчитаем *интервал изменения редокс потенциала*, соответствующий резкому изменению окраски индикатора.

$$E = 0,76 + \frac{0,059}{2} = 0,76 + 0,029 = 0,789 \text{ вольт}$$

$$E = 0,76 - \frac{0,059}{2} = 0,76 - 0,029 = 0,73 \text{ вольт}$$

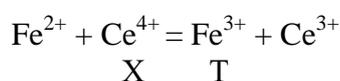
Следовательно, при $E < 0,73$ в бесцветна

При $E > 0,789$ в сине-фиолетового цвета.

При проведении окислительно-восстановительного титрования необходимо подбирать индикатор таким образом, чтобы потенциал перехода индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Многие редокс индикаторы обладают основными свойствами и способны изменять окраску лишь в определенном интервале рН. В таких случаях титрование ведут, создав необходимый рН, например, дифениламин применяют в кислой среде.

4. Построение кривой окислительно-восстановительного титрования.

При редоксиметрическом титровании концентрации участвующих в реакции окисленной и восстановленной формы меняются, что приводит к изменению редокс потенциала. Если величину *редокс потенциала* отложить по ординате, а по абсциссе отложить *концентрацию окислителя или восстановителя*, то получается кривая *окислительно-восстановительного титрования*, похожая на кривую кислотно-основного титрования. Рассмотрим построение кривой титрования железа (II) раствором церия (IV). При титровании протекает следующая реакция:



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в}$$

$$E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1,44 \text{ в}$$

ОВ потенциалы обеих редокс-пар, участвующих в ОВ реакции определяется уравнением Нернста:

$$\text{до ТЭ: } E = E^o + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

$$\text{после ТЭ: } E = E^o + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (2)$$

1. Прибавлено 50 мл $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, недотитрован 50 % Fe^{2+}

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 50 / 50 = 0,77 \text{ В}$$

2. Прибавлено 90 мл $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, недотитрован 10 % Fe^{2+}

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 90 / 10 = 0,83 \text{ В}$$

3. Прибавлено 99 мл $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, недотитрован 1 % Fe^{2+}

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 99 / 1 = 0,88 \text{ В}$$

4. Прибавлено 99,9 мл $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, недотитрован 0,1% Fe^{2+}

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 99,9 / 0,1 = 0,957 \text{ В}$$

5. в ТЭ: $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$; $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$

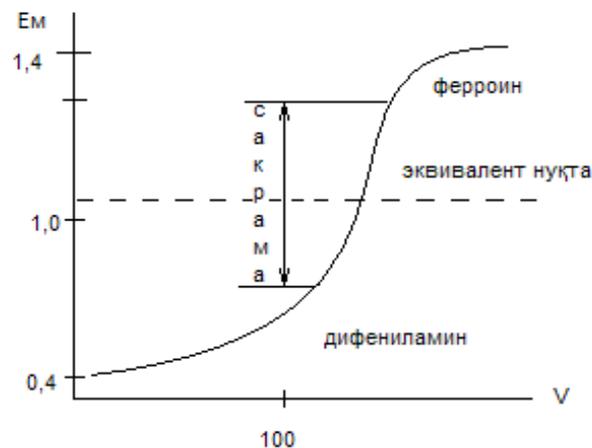
$$E = nE_{Ox} + mE_{Red} / n+m$$

$$E = 1,44 + 0,77 / 2 = 1,105 \text{ В}$$

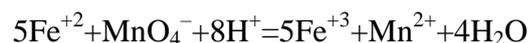
6. после ТЭ: прибавлено 100,1 мл $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, в избытке 0,1мл Ce^{4+}

$$E = 1,44 + 0,059 \lg 0,1 / 100 = 1,263 \text{ В}$$

Вывод: при титровании железо (II) с раствором церия (IV) скачок титрования составляет $E = 0,957 - 1,263$ в. Можно применять редокс индикаторы N- фенилантранил ($E^0 = 1,00$ в) ферроин ($E^0 = 1,06$ в)

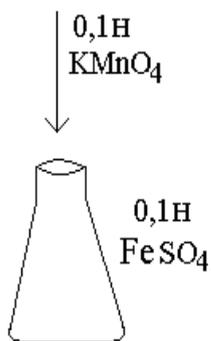


Пример 2. Построим кривую титрования соли Мора с раствором перманганат калия



Система содержит две редокс пары, следовательно, равновесный потенциал раствора вычисляют по двум уравнениям:

$$(1) E_p = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad \text{и} \quad (2) E_p = 1,51 + \frac{0,051}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4]}{[\text{Mn}^{+2}]}$$



До точки эквивалентности вычисления равновесного потенциала проводим по формуле (1). Поскольку в начале титрования изменения величин потенциала небольшие, начало кривой получится пологая и поэтому построение начнем с вычисления потенциала раствора с момента, когда к 100 см^3 раствора прибавлено 10 см^3 перманганата калия равной нормальности.

При этом половина железа (II) окисляется до железа (III) поэтому:

$$E_p = 0,77 + 0,059 \lg \frac{50}{50} = 0,77$$

2) прибавлено 75 см^3 перманганата калия. Остался недотитрованным 25% железа (II)

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{75}{25} = 0,77 + \lg 3 = 0,77 + 0,059 * 0,428 = 0,798$$

3) прибавлено 90 см^3 перманганата калия, осталось недотитрованным 10% железа (II)

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{90}{10} = 0,77 + 0,059 * 0,594 = 0,77 + 0,035 = 0,806$$

4) прибавлено 99 см^3 перманганата, остался – 1% сульфата железа (II)

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99}{1} = 0,77 + 0,058 * 1,99 = 0,77 + 0,11 = 0,887$$

5) Прибавлено $99,9 \text{ см}^3$ перманганата, остался недотитрованным 0,1% железа (II)

$$E_p = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99,9}{1} = 0,77 + 0,059 \lg 1000 = 0,944$$

Теперь рассчитаем равновесный потенциал при введении $100,1 \text{ см}^3$ перманганата. Из этого количества 100 см^3 затрачено на окисление всего, т.е. 100% железа (II) на железо (III)

Т.о., 100 мл перманганата восстанавливается до марганца (II) а $0,01 \text{ см}^3$ перманганата остался в избытке, следовательно, теперь и далее равновесный потенциал определяется уже отношением концентрации редокс пары марганца. Поскольку титрование проводим в сильно кислой среде, допустим, что концентрация ионов водорода равна 1 моль/дм^3

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1[\text{H}^+]^8}{100} \quad [\text{H}^+] = \frac{1 \text{ г ион}}{\text{дм}^3}$$

Получим

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,001 = 1,51 + 0,0118 \lg 10^{-3} = 1,51 - 0,0118 * 3 = 1,51 - 0,0345 = 1,474 \text{ вольт}$$

Расчет дальнейших точек приводит к монотонному, т. е. небольшому увеличению равновесного потенциала. Скачок потенциала вблизи точки эквивалентности составляет:

$$\Delta E = 1,475 - 0,944 = 0,531 \text{ вольт.}$$

Наконец, вычислим равновесный потенциал для точки эквивалентности.

Для этого умножим все члены обоих уравнений на соответствующее число электронов.

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5}{[\text{Fe}^{+2}]^5} \qquad 5E = 5 * 1,51 + 0,059 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

Суммируя оба уравнения получим:

$$6E = 0,77 + 5 * 1,51 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 [\text{Mn}^{+2}]}$$

В точке эквивалентности:



На каждый оставшийся в растворе перманганат ион должно соответствовать пять ионов железа (II). Следовательно, в точке эквивалентности железа (II) в 5 раз больше чем перманганат иона, т. е.

$$[\text{Fe}^{+2}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad \text{и} \quad [\text{Fe}^{+3}] = 5[\text{Mn}^{+2}]$$

Поделив эти оба равенства между собой получим:

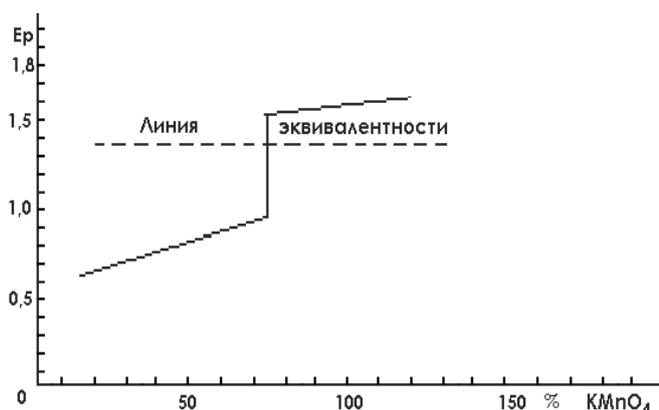
$$\frac{[\text{Fe}^{+2}]^5}{[\text{Fe}^{+3}]^5} = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} \quad \text{или} \quad \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 * [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 * [\text{Mn}^{+2}]} = 1$$

тогда член $\lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5 * [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{+2}]^5 * [\text{Mn}^{+2}]} = 0$

остается $6E = 0,77 + 5 * 1,51 \qquad E_{\text{т.э}} = \frac{0,77 + 5 * 1,51}{6} = 1,386$

или в общем виде $E_{\text{в т.э}} = \frac{n_0 E_o^0 + n_{\text{в}} E_{\text{в}}^0}{n+m}$

где E_o^0 , $E_{\text{в}}^0$ стандартные редокс потенциалы окислителя и восстановителя; $n_{\text{в}}$ – число электронов, отдаваемое восстановителем; n_0 – число электронов, принимаемое окислителем.



Вопросы и ситуационные задачи



1. Отличие редокс-индикаторов от индикаторов кислотно-основного титрования.
2. Вывод формулы расчета интервала потенциалов, изменяющих окраску индикатора.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г.

Дополнительная литература

3. Пономарев В.Д. "Аналитическая химия", ч 1,2 М., "Высшая школа", 1983
4. Практикум по аналитической химии под ред. Пономарева и Ивановой Л.М. – М., "В.Школа", 1983 г.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, "Химия",

Сайты интернета:

5. <http://old.ziyonet.uz>
6. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
7. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
8. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция 12

Перманганатометрия. Сущность метода. Титрант и условие проведения метода. Применение.

План:

1. Сущность перманганатометрии. Условия проведения метода.
2. Титрант метода.
3. Определение окисляемости воды.
4. Применение перманганатометрии в анализе

Цель лекции: формирование знания студентов о сущности перманганатометрического титрования и его применение

Ключевые слова: перманганатометрическое титрование, титрант метода, окисляемость воды, прямое, обратное, заместительное титрование, безиндикаторный метод.

1. Сущность перманганатометрии. Условия проведения метода.

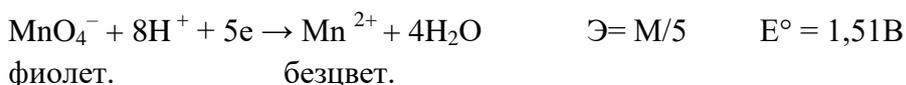
Перманганатометрическое титрование – метод количественного определения восстановителей, иногда окислителей и вещества не обладающих окислительно-восстановительными свойствами с применением титранта KMnO_4 . Метод включен в фармакопею.

Сущность метода. KMnO_4 – сильный окислитель ($E^\circ = 1,51 \text{ В}$) обладающий фиолетово-малиновый цвет.

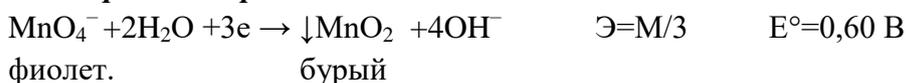


В зависимости от pH среды титруемого раствора окислительные свойства MnO_4^- иона проявляются по разному:

в сильноокислой среде:



в нейтральной среде:



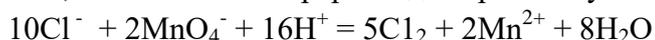
в сильнощелочной среде:



Из вышеуказанных реакций видно, что MnO_4^- ион восстанавливается до Mn^{+2} в сильноокислой среде, при этом стандартный потенциал редокс- пары имеет довольно высокое значение. В нейтральной и сильнощелочной среде MnO_4^- ион восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 и манганат MnO_4^{2-} иона, при этом стандартный потенциал редокс- пары невелик. Поэтому в нейтральной и сильнощелочной среде эффективность MnO_4^- иона как окислителя значительно ниже, чем в сильноокислых растворах. Кроме того, образующийся в результате реакции бурый осадок и зеленый раствор затрудняет определить КТТ. На основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в **сильноокислой** среде.

Условия проведения метода.

1. Влияние pH среды: перманганатометрическое титрование проводят в сильноокислой среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}^+] = 1-2$ моль/л. Азотную кислоту применять нельзя, так как она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество. HCl также не используют, так как часть титранта израсходуется на окисление Cl^- ионов, что вызывает перерасход титранта и увеличивает ошибку анализа.



В серноокислой среде такие побочные процессы отсутствуют. Поэтому перманганатометрию проводят в **серноокислой** среде.

2. Влияние температуры: метод проводят при комнатной температуры. Исключением в реакции с щавелевой кислотой и оксалатами проводят при нагревании.

3. Определение КТТ: в перманганатометрии в качестве индикатора участвует сам

титрант KMnO_4 . Раствор KMnO_4 обладает малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта после ТЭ окрашивает титруемый раствор в розовой цвет. Поэтому метод является *безиндикаторным*.

2. Титрант метода

Титрантом метода является 0,1 н раствор KMnO_4 . Кристаллический KMnO_4 не отвечает требованиям стандартного вещества.



Он содержит примеси продуктов восстановления:



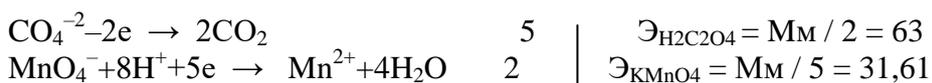
Кроме того, KMnO_4 разлагается на свету, при нагревании. Поэтому KMnO_4 хранят затемненных склянках.

Приготовление раствора KMnO_4 двумя способами:

а) Для приготовления титранта вначале готовят раствор KMnO_4 с приблизительной концентрацией, разбавляя водой из более концентрированного раствора. Раствор хранят 7-10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, которые содержится в воде. Затем раствор KMnO_4 фильтруют через стеклянные фильтры и стандартизируют.

б) для быстрого приготовления раствора KMnO_4 , его можно прокипятить, охладить и профильтровать через стеклянный фильтр. Для установления точной концентрации и титра раствора KMnO_4 проводят по различным установочным веществам: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 . Часто стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты.

Уравнение реакции стандартизации:



$$\mathcal{E}_{\text{Д.С}} = 1,51 - (-0,49) = 2,06 \text{ вольт}$$

Несмотря на большую величину ЭДС, эта реакция не проходит, самопроизвольно, т.е. при добавлении KMnO_4 к щавелевой кислоте малиновая окраска первой капли титранта не исчезает. Это явление связано с тем, что ион и марганца (VII) находится в составе сложного перманганат иона и для освобождения его из окружения атомов кислорода требуется энергия активации. Для разрыва ковалентной связи между атомами углерода аксалат иона так же требуется некоторая энергия активации. Поэтому перед титрованием к аликвотному объему раствора щавелевой кислоты добавляют серную кислоту и нагревают до $75-80^\circ$. Прибавляют 1-2 капли раствора перманганата и только после исчезновения окраски первой капли, добавляют следующую каплю. Дальнейшее обесцвечивание капель титранта происходит моментально, т.е. без нагревания раствора, так как появившиеся первые ионы марганца (II) автокаталитически действуют на скорость реакции.

Нормальность раствора титранта рассчитывает по уравнению

$$N_{KMnO_4} = N_{H_2C_2O_4} \cdot V / V_{KMnO_4} \text{ г.экв. / литр.}$$

3. Определение окисляемости воды.

Природная вода обычно содержит в своем составе некоторое количество восстановителей. При оценке чистоты воды проводят анализ на содержание в ней суммы различных восстановителей (органической и неорганической природы). Окисляемость воды выражают в миллиграммах восстановителей в одном литре или кубическом дециметре воды мг/дм³

Ход анализа.

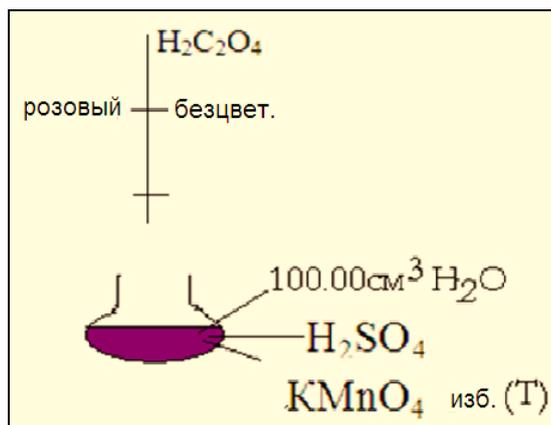
К 100 см³ аликвотной части титруемой воды прибавляют 5 см³ 2 н серной кислоты и добавляют избыток 0,1 н раствора перманганата калия, кипятят в течении 10 минут. За это время реагирует такое количество перманганата, которое эквивалентно количеству восстановителей, содержащихся в воде. Остаток перманганата оттитровывают раствором щавелевой кислоты до полного обесцвечивания малиновой окраски перманганат иона.

Окисляемость воды рассчитывает по уравнению:

$$H_2O_{окс} = \frac{\Delta_{O_2} (N_{KMnO_4} V - N_{H_2C_2O_4} V) W \cdot 1000 / 1000 \cdot V_{ал}}{2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+ ; \Delta_{O_2} = M/4}$$

где W = 1 дм³ = 1000 см³

V_{алк} = 100 см³



По величине окисляемости качество воды разделяется:

Качество воды:	Содержание восстановителей
– чистая	до 1 мг/дм ³
– питьевая	1-2 мг/дм ³
– сомнительная	3-4 мг/дм ³
– грязная	более 4-х мг/дм ³

4. Применение перманганатометрии в анализе.

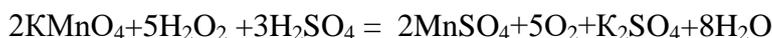
Перманганатометрическим методом определяют ряд восстановителей и лекарственных препаратов, обладающих восстановительными свойствами.

Примеры: 1. Определение массы Fe⁺² в соли Мора прямым методом.



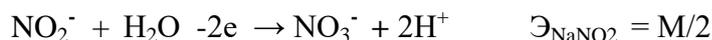
$$m_{\text{Fe}} = N_{\text{KMnO}_4} \cdot V \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}} / 1000$$

2. Определение массовой доли перекиси водорода прямым методом.



3. Определение нитритов прямым и обратным методом.

а) прямой метод:

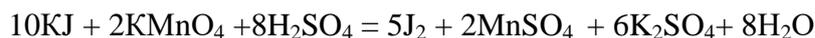


б) Обратный метод:

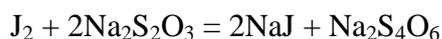


изб

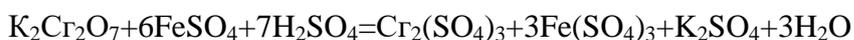
йодометрическим методом:



ост



4. Определение окислителей методом обратного титрования:



изб

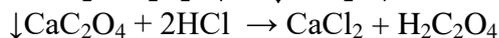
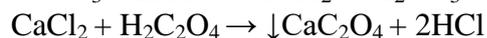
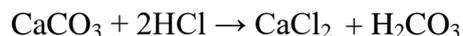


ост

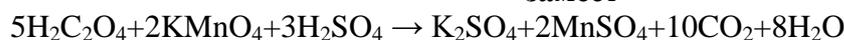
$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \left(\frac{N^*V - N^*V}{\frac{\text{FeSO}_4}{1000} - \frac{\text{KMnO}_4}{1000}} \right) \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

5. Определение вещества не проявляющие окислительно-восстановительные свойства.

Например: Определение массы CaCO_3 заместительным методом.



замест



$$m_{\text{CaCO}_3} = \mathcal{E}_{\text{CaCO}_3} N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / 1000$$



Вопросы и ситуационные задачи

1. Почему для создания кислой среды можно использовать соляную кислоту при перманганатометрическом титровании щавелевой кислоты, а при титровании соли Мора в место соляной рекомендуется использовать серную кислоту?
2. В чем необходимость нагрева титруемой смеси двух кислот ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) в начале перманганатометрического титрования.
3. Укажите причины, по которым перманганат калия не отвечает требованиям стандартного вещества.

Рекомендуемая литература.

1. Kristian G. Analiticheskaya khimiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция №13.

Осадительное титрование. Классификация. Индикаторы. Кривая титрования. Аргентометрия.

План:

1. Сущность осадительного титрования, требования предъявляемые к реакциям, классификация.
2. Индикаторы метода осадительного титрования.
3. Кривая осадительного титрования. Факторы влияющие на скачку титрования.
4. Аргентометрическое титрование

Цель лекции: формирование знаний студентов об осадительном титровании, классификация методов титрования и индикаторов применяемых в каждом из методов осадительного титрования. Построение кривой метода.

Ключевые слова: осадительное титрование, аргентометрия, тиоцианометрия, меркурометрия, сульфатометрия, барийметрия, гексацианометрия, кривая осадительного титрования, скачок на кривой осадительного титрования, зависимость величины скачка титрования от ПР осадка, осадительные, металлохромные, адсорбционные индикаторы, аргентометрическое титрование, метод Гей – Люссака, метод Мора, метод Фаянса, метод Фольгарда.

1. Сущность осадительного титрования, требования предъявляемые к реакциям, классификация.

Методы осадительного титрования основаны на реакции количественного (полного) осаждения анализируемого вещества или иона. Методы осаждения, как и весовой анализ, основаны на теории осаждения и тесно связаны с понятием «ПР» - произведения растворимости.

Точку эквивалентности определяют химическим путём – индикаторами на избыток титранта (или исчезновения титруемого вещества), а так же используют инструментальные методы, т.е. физико-химические свойства раствора в процессе титрования – электропроводность, поглощение, отражение света и др.

К реакциям осаждения предъявляются следующие требования:

1. Осадок, осаждаемый при титровании должен быть практически нерастворимым. Для достаточной точности осадительного титрования применяют реакции осаждения, при которых образуются осадки
2. с ПР $\leq 10^{-10}$.
3. Скорость образования осадка должна быть большой.
4. Отсутствие процесса соосаждения.
5. Наличие подходящего индикатора.

Классификация:

Наиболее широкое применение нашли следующие виды осадительного титрования:

1. **Аргентометрия.** Титрант - нитрат серебра, используется для количественного анализа хлоридов, бромидов и йодидов.

2. **Тиоцианометрия** (Роданометрия или метод Фольгарда) титрант – тиоцианат аммония, используется для количественного определения ионов серебра.

3. **Меркурометрия:** титрант – нитрат ртути (I), используется для определения галоидов. индикатор $[\text{FeNCS}]^{2+}$ обесцвечивается, дифенилмарбазон адсорбируясь образует осадок интенсивного синего цвета.

4. **Сульфатометрия:** титрант серная кислота, используется для определения солей бария.

5. **Гексацианометрия:** титрант $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

6. **Барийметрия:** титрант серная кислота

Чувствительность метода осадительного титрования определяется произведением растворимости осадка. Чем меньше ПР осадка, тем меньше его растворимость и следовательно больше чувствительность метода. Например: При взаимодействии нитрата серебра с хлоридами, бромидами и йодидами образуются нерастворимые в воде осадки.

$\text{ПРАgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $\text{ПРАgBr} = 4,9 \cdot 10^{-13}$; $\text{ПРАgJ} = 1 \cdot 10^{-16}$;

Следовательно, точность аргентометрического определения йодид иона выше чем в предыдущих.

2. Индикаторы осадительного титрования

В осадительном титровании применяют 3 типа индикаторов. Осадительные, металлохромные (т.е. комплексообразующие) и адсорбционные.

1. **Осадительные индикаторы** – образуют с титрантом цветное титрование. Пример – хромат калия.

Осадительные индикаторы можно применять лишь при выполнении следующих 2х условий:

а) Осадок титранта с индикатором должен растворяться лучше чем осадок титранта с веществом АВ.



Т.е. первое необходимое условие: осадок индикатора с титрантом должен образовываться только после практически полного осаждения вещества (А) титрантом, т.е. осадка - А В.

б) Осадок индикатора с титрантом должен образовываться в пределах концентрации соответствующих скачку титрования. Поэтому предварительно рассчитывают концентрацию титранта и осадительного индикатора, необходимую для срабатывания индикатора. Расчёт этот проводят исходя из выражения ПР или (Ks)

Например. Титруем 0,1 н NaCl с 0,1 AgNO₃

При [Cl⁻]=10⁻¹⁰ для образования AgCl достаточно.

$$[\text{Ag}^+] = \text{ПРАgCl}/[\text{Cl}^-] = 10^{-10}/10^{-1} = 10^{-9} \text{ г. ион/дм}^3 \quad [\text{Cl}^-]*[\text{Ag}^+] = 10^{-9} * 10^{-1} \text{ ПРАgCl}$$

$$\text{в точке эквивалентности } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{ПРАgCl}} = \sqrt{1 * 10^{-10}} = 1 * 10^{-5}$$

Рассчитаем минимальную концентрацию индикатора хромата калия, необходимую для образования осадка в точке эквивалентности в методе Мора:

$$\text{ПР Ag}_2\text{CrO}_4 = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{-2}] = 1 * 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{-2}] = 1 * 10^{-12} / [\text{Ag}^+]^2 = 1 * 10^{-12} / (10^{-5})^2 = 1 * 10^{-2}$$

Такая концентрация хромат иона в точке эквивалентности достаточна для образования осадка хромата серебра, тогда как до точки эквивалента для [Ag⁺] < 10⁻⁵ вышеуказанная концентрация хромат иона недостаточна для образования осадка хромата серебра, так как

$$\text{ИП} = \text{C CrO}_4^{-2} * \text{C}^2 \text{Ag}^+ = 1 * 10^{-2} * (1 * 10^{-6})^2 = 1 * 10^{-2} * 1 * 10^{-12} = 1 * 10^{-14}$$

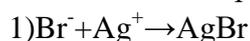
$$\text{ИП Ag}_2\text{CrO}_4 = 1 * 10^{-14} < \text{ПРАg}_2\text{CrO}_4 = 1 * 10^{-12}$$

ионное произведение меньше величины произведения растворимости.

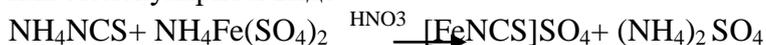
2) Металлохромные индикаторы - дают с титрантом цветной комплекс в точке эквивалентности. При изменении или появлении цвета раствора титрование заканчивают. Устойчивость этого комплекса [BJnd] должна быть меньше чем устойчивость осадка АВ, так как в противном случае комплекс образуется раньше осадка АВ. Пример – использование железа (III) в тиоцианатометрическом титровании.

Метод Фольгарда – роданометрическое (или тиоцианатометрическое) титрование –

Основано на титровании остатка первого титранта



или молекулярном виде.



При применении металлохромных индикаторов очень важно, что бы сначала образовался осадок вещества с титрантом (AgNCS), а затем цветной комплекс титранта с индикатором.

$$K_n [\text{FeNCS}] = 7 \cdot 10^{-3} \gg \text{PP}_{\text{AgNCS}} = 1 \cdot 10^{-12}$$

Благодаря этому неравенству титрант тиоцианат аммония взаимодействует с металлохромным индикатором только лишь после полного связывания ионов серебра в осадок тиоцианата серебра.

3) **Адсорбционные индикаторы** – в растворах ионизируются, образуя поляризующиеся ионы, которые окрашены или меняют цвет под действием заряженных частиц – поляризаторов. (Метод Фаянса).

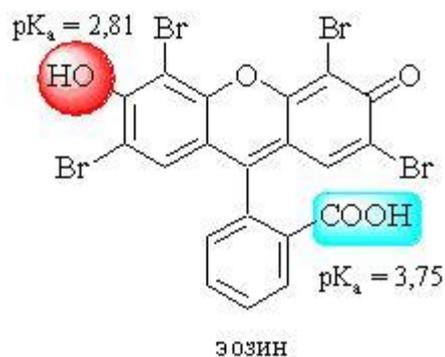
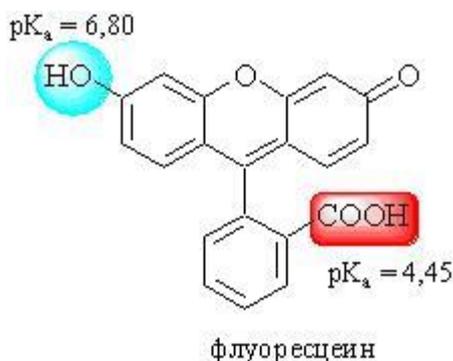
Частички осадка, получившиеся в ходе титрования адсорбируют на себе до точки эквивалента избыток осадителя.



После точки эквивалентности:



К адсорбционным индикаторам относятся флуоресцеин и эозин.

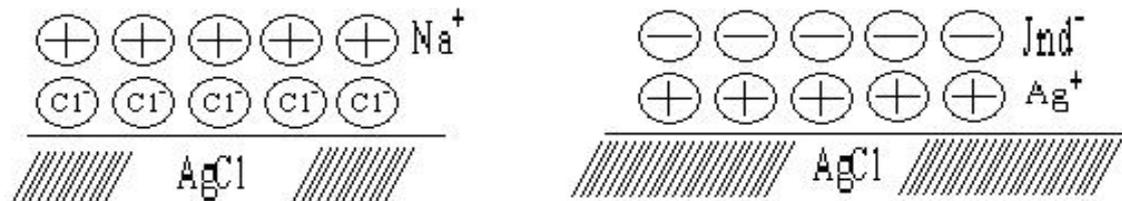


Адсорбционная способность анионов уменьшаются в ряду:



Следовательно, при титровании хлорид ионов нельзя использовать эозин.

Механизм изменения окраски адсорбционного индикатора сводится к следующему: как показано выше, после точки эквивалентности меняется заряд мицеллы из-за десорбции адсорбционного слоя галогенид иона и адсорбции к осадку катионов серебра, что приводит к изменению слоя против иона-катиона металла на анион кислоты (нитрат ионы). Поскольку адсорбционная способность к осадку у адсорбционных индикаторов выше чем нитрат иона, индикатор адсорбируется на поверхность осадка, при этом деформируется его электронное облако, что приводит к изменению цвета индикатора (осадка).



Таким образом:

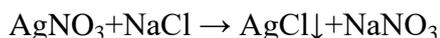
До ТЭ (а)
 $\{AgCl \cdot nCl^{-}\}nNa^{+}$
 желтый p-p

после ТЭ (б)
 $\{AgCl \cdot mAg^{+}\}kInd^{-}$
 красн.розов p-p

3. Кривые осадительного титрования

Значение кривых осадительного титрования заключается в том, что они позволяют проследить динамику осадительного титрования и выбрать нужный индикатор.

Принцип построения кривой титрования здесь таков же, как при построении кривой титрования в методе нейтрализации, по ординате – показатель концентрации титруемого вещества от количества прибавленного титранта. Рассмотрим построение кривой титрования 20 см³ 0,1 н раствора хлорида натрия с 20 см³ децинормальным раствором нитрата серебра.



$$V=20\text{см}^3 \quad V=20\text{см}^3 \quad Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$$

$$N=0,1\text{н} \quad N=0,1\text{н} \quad ПРАgCl=1,010^{-10}$$

Вспомним:

$$ПРАgCl = [Ag^{+}] * [Cl^{-}] = 1 * 10^{-10}$$

Прологорируем:

$$\lg[Ag^{+}] + \lg[Cl^{-}] = 1 * 10^{-10}$$

$$-\lg[Ag^{+}] + (-\lg[Cl^{-}]) = 10$$

$$pAg + pCl = 10 \quad pCl = 10 - pAg$$

1) Начало титрования: $[Cl^{-}] = 0,1 \quad [Cl^{-}] = CNaCl \quad pCl = -\lg CNaCl$
 $pCl = 1$

2) Прибавлен 90% раствор нитрата серебра, осталось 10% хлорида натрия
 $pCl = -\lg CNaCl = -\lg 10^{-1} * 10/100 = -\lg 10^{-2} = 2$

3) Прибавлен 99% раствор нитрата серебра, осталось недотитрованным 1% хлорида натрия.

$$pCl = -\lg 10^{-1} * 1/100 = -\lg 10^{-3} = 3$$

4) Прибавлен 99,9% раствор нитрата серебра, осталось недотитрованным 0,1% хлорида натрия.

$$pCl = -\lg [NaCl] * 0,1/100 = -\lg 0,1 * 0,1/100 = -\lg 10^{-4} = 4$$

или $pCl = -\lg [CNaCl(I-P)]$ где $P = \frac{AgNO_3}{NaCl} \cdot \frac{V * N}{V * N}$

$$pCl = -\lg [0,1(1 - 0,1 * 19,98/0,1 * 20)] = -\lg [0,1(1 - 0,999)] = -\lg 1 * 10^{-4} = 4$$

5) В точке эквивалентности концентрация хлорид иона определяется из выражения произведения растворимости

$$ПРАgCl = [Ag^{+}] * [Cl^{-}] = 1 * 10^{-10}$$

поскольку $AgCl = Ag^{+} + Cl^{-} \quad [Ag^{+}] = [Cl^{-}]$

$$[Cl^{-}] = \sqrt{ПРАgCl} = \sqrt{1 * 10^{-10}} = 1 * 10^{-5} \quad pCl = 5$$

или

$$pCl = 1/2 ПРАgCl$$

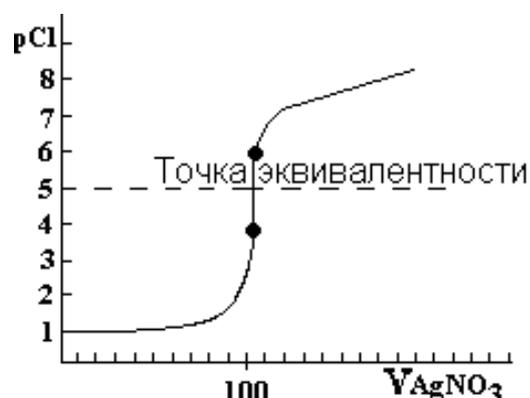
б) Прибавлен 100,1% раствор нитрата серебра, в титруемой смеси оказалось 1% избытка нитрата серебра.

$$pCl = pPPAgCl + \lg [AgNO_3] * 0,1/100 = 10 + \lg 0,1 * 0,1/100 = 10 + \lg 10^{-4} = 10 - 4 = 6$$

Результаты расчёта pCl

N	V _{AgNO₃}	[Cl ⁻]	pCl ⁻	pAg ⁺
1	0	10 ⁻¹	1	-
2	90	10 ⁻²	2	8
3	99	10 ⁻³	3	7
4	99,9	10 ⁻⁴	4	6
5	т.э 100	10 ⁻⁵	5	5
6	100,1	10 ⁻⁴ Изб[Ag ⁺]	6	4
7	101,	10 ⁻³	7	3
8	110	10 ⁻²	8	2

Кривая титрования



Сколько см³ составляет 0,1% титранта от общего количества 20 см³ - 100%

$$V 20 * 0,1/100 = 2/100 = 0,02 \text{ см}^3, \text{ т.е. это составляет } 0,5 \text{ капли}$$

Поскольку 0,5 капли добавить невозможно, то добавление последней капли приводит к 0,1% избытку титранта в титруемой смеси и при этом происходит скачок pCl от 4 до 6, т.е. на 2 единицы сразу, тогда как предыдущие прибавления титранта не приводили к столь резкому изменению (pCl) показателя концентрации хлорид иона.

В методе нейтрализации величина скачка титрования была прямо пропорциональна константе диссоциации и концентрации титруемой кислоты или основания.

В методе оксидиметрии скачок был прямо пропорционален разнице стандартных потенциалов окислителя и восстановителя.

Величина скачка осадительного титрования зависит от концентрации титруемого раствора и величины произведения растворимости осадка.

$$\Delta pAg \sim C \sim 1/PPAgCl$$

Зависимость скачка от концентрации титранта и анализируемого раствора.

Титруем не 0,1, а 1н раствора NaCl с 1н AgNO₃. У точки эквивалентности, когда прибавлено 99,9% нитрата серебра, остаётся 0,1% недотитрованной соли хлорида натрия.

$$\begin{array}{ll} 1г. экв. NaCl - 100\% & [Cl^-] = 1 * 0,1/100 = 0,001 = 1 * 10^{-3} \\ [Cl^-] & 0,1\% & pCl = 3 \end{array}$$

После прибавления 100,1% имеем избыток 1% нитрата серебра

$$\begin{array}{ll} 1г. экв. AgNO_3 \rightarrow 100\% & [Ag^+] = 1 * 0,1/100 = 0,001 = 1 * 10^{-3} \\ [Ag^+] \leftarrow 0,1\% & pAg^+ = 3 & pCl = 10 - 3 = 7 \end{array}$$

Как видим увеличение концентрации в 10 раз привело к увеличению скачка от 3 до 7 т.е. на 4 порядка 100% (вместо 2х), т.е. возросло в 2 раза

Зависимость величины скачка титрования от ПР осадка.



У точки эквивалентности, когда прибавлено 99,9% нитрата серебра осталось 0,1% йодида калия.

$$0,1 \text{ KJ} - 100 [\text{J}] = 0,1 * 0,1 / 100 = 10^{-4} [\text{J}] = 10^{-4} \text{ pJ} = 4$$

$$[\text{J}^-] \text{ } 0,1\% \quad \text{pAg}^+ = 16 - 4 = 12$$

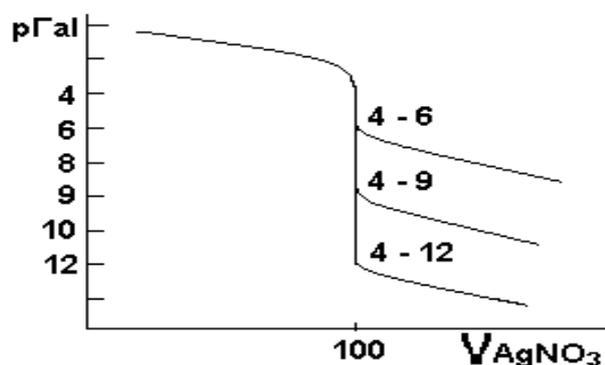
$$\text{PRAgJ} = 1 * 10^{-16} \quad \text{pAg} + \text{pJ} = 16$$

При прибавлении 100,1% нитрата серебра, имеем 0,1% избытка иона серебра.

$$1 \text{ г. экв. Ag}^+ - 100\% \quad [\text{Ag}^+] = 0,1 * 0,1 / 100 = 0,0001 = 1 * 10^{-4}$$

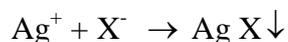
$$[\text{Ag}^+] \leftarrow 0,1\% \quad \text{pAg}^+ = 4 \quad \text{pJ} = 16 - 4 = 12$$

Т.е. скачок титрования $\Delta \text{J} = 12 - 4 = 8$ составляет 8 единиц pGal.

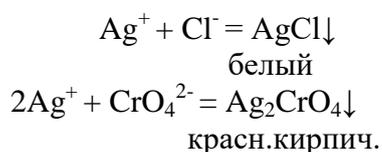


4. Аргентометрическое титрование

Сущность метода: Метод основан на реакции осаждения галогенидов нитратом серебра.



Титрант метода: в качестве титранта применяют 0,1 н или 0,05 н раствор AgNO_3 . Нитрат серебра в водном растворе не устойчив вступает в реакцию окисления - восстановления. Кроме того, он разлагается на свету. Поэтому вначале раствор AgNO_3 готовят с приблизительной концентрацией, а затем стандартизуют по стандартному раствору NaCl в присутствии K_2CrO_4 .



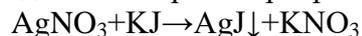
$$N = N V_{\text{NaCl}} / V_{\text{AgNO}_3}$$

Применение метода: метод применяется для анализа фармацевтических препаратов таких как, NaCl , NaBr , KJ , спиртовой раствор иода, эфедрина гидрохлорида, бромкамфора и др.

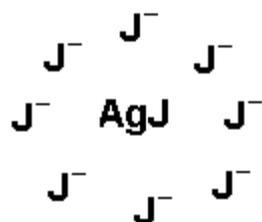
Различают 3 вида аргентометрического титрования в зависимости от применяемого индикатора.

Три вида argentometric titration

Безиндикаторный метод Гей-Люссака является безиндикаторным методом, точку эквивалентности устанавливают, по прекращению образования осадка от прибавления новой порции титранта осадителя нитрата серебра



До точки эквивалентности в титруемой смеси имеются ионы, одноименные с осадком. Образующийся осадок AgJ адсорбирует на своей поверхности избыточные одноименные йодид ионы, имеющиеся в недотитрованном растворе, и образуют заряженные мицеллы.



Эти одноименно заряженные частицы отталкиваются между собой, и раствор над осадком будет мутным. В точке эквивалентности, когда среагировали точно, равные количества нитрата серебра и йодида калия, раствор над осадком будет прозрачным, следовательно, просветление раствора у точки эквивалентности связано с тем, что в титруемой смеси отсутствует избыточное количество как титранта, так и титруемого вещества.

После точки эквивалентности в титруемой смеси преобладают ионы серебра, которые адсорбируясь на поверхности осадка йодида серебра, снова вызывают помутнение раствора из-за образования мицелл иного состава и заряда. Задача заключается в том, чтобы при титровании уловить момент просветления раствора над осадком, что соответствует точке эквивалентности.

Для этого вблизи точки эквивалентности, после добавления очередной капли титранта перемешивают и выжидают полного оседания образовавшегося осадка. Затем добавляют следующую каплю титранта осадителя и внимательно следят за образованием мути в месте соприкосновения титранта и титруемым раствором. Расход титранта, соответствующий моменту просветления соответствует точке эквивалентности.

Преимущества и недостатки метода:

1. Является одним из точных методов для определения галоидов.
2. Является безиндикаторным.
3. Применим как в сильно кислых средах, так и в окрашенных растворах.

Недостатки метода.

1. Требуется большая затрата времени.
2. Требуется большого терпения и навыка.

Поэтому этот способ не нашёл широкого применения.

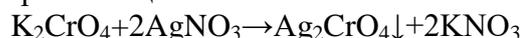
Argentometric titration with application of precipitant indicator - Mora method

Сущность: Основано на реакции образования осадка кирпично-красного цвета в точке эквивалентности с индикатором хромата калия.

Метод предназначен для определения хлоридов и бромидов. Количество йодид и тиоцианат ионов этим методом определить нельзя, так как осадки йодида и тиоцианата серебра адсорбируют индикатор хромат ион, и осадок окрашивается уже не достигая точки эквивалентности.

Таким образом, метод Мора отличается от метода Гей-Люссака тем, что точку эквивалентности определяют с помощью 5% раствора осадительного индикатора хромата калия.

Первая же избыточная капля нитрата серебра реагирует с индикатором, образуя осадок кирпично-красного цвета.



Хромат и хлорид серебра имеют не одинаковый стехиометрический состав. Рассчитаем концентрацию иона серебра в растворе над осадками и докажем, что образование хромата серебра происходит только после практически полного осаждения хлорида серебра.

$\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Ks}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x \cdot x = x^2$ $x^2 = 1,610^{-10} \quad x = \sqrt{1,610^{-10}}$ Концентрация Ag^+ над осадком AgCl $1,2610^{-5}$	$(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad \text{KsAgCl} = 9 \cdot 10^{-12}$ $\text{Ks}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2x^2 \cdot x = 4x^3$ $4x^3 = 9 \cdot 10^{-12}$ или $x = (9 \cdot 10^{-12} / 4)^{1/3} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ $\sqrt[3]{2,25} = \log 2,25 / 3 = 0,352 / 3 = 0,1171$ $\text{antlog } 0,1171 = 1,31$ $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,310^{-4} \quad [\text{Ag}^+] = 2,610^{-4}$ Концентрация Ag^+ над осадком $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2,610^{-4}$
--	---

Для выпадения осадка хлорида серебра из 0,1 н раствора хлорида натрия достаточно $[\text{Ag}^+] = 10^{-10} / 10^{-1} = 10^{-9}$ г ион/л ионов серебра, тогда как такая концентрация $[\text{Ag}^+] = 10^{-9}$ не достаточна для образования осадка иона серебра с индикатором хромат ионов, потому что концентрация $[\text{Ag}^+] = 10^{-9}$ ниже критической, пороговой концентрации, необходимой для образования осадка хромата серебра.

$$\text{Ks}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12} > [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = [10^{-9}]^2 \cdot 10^{-2} = 10^{-18} \cdot 10^{-2} = 10^{-20}$$

Концентрация иона серебра в точке эквивалентности определяется величиной KS и равна $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = X^2 = \text{KS}(\text{AgCl}) \quad x^2 = 10^{-10}$, т.е. в точке эквивалентности $[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$

Рассчитаем минимальную концентрацию индикаторного иона для образования осадка Ag_2CrO_4 при концентрации иона серебра, соответствующей скачку титрования, т.е. при:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-12}; \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-12} / [\text{Ag}^+] = 10^{-12} / 10^{-10} = 1 \cdot 10^{-2}$$

В качестве раствора в титруемый раствор добавляют 0,5 см³ раствора K_2CrO_4 .

Докажем что при добавлении такого количества индикатора в титруемом растворе обеспечивается $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-12}$ моль/л

в 100 гр раствора - 5г $\text{K}_2\text{CrO}_4 \quad a = 5 \cdot 0,5 / 100 = 0,025$ г.

в 0,5 гр. раствора " \xrightarrow{a}

$$\text{CK}_2\text{CrO}_4 = m \cdot 1000 / \text{M} \cdot V = 0,025 \cdot 1000 / 194 \cdot 20 = 25 / 3880 = 6,510^{-3}$$

Достаточно ли $[\text{Ag}^+] = 1,2610^{-5}$ для образования кирпично-красного осадка при данной концентрации хромат иона

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,2610^{-5})^2 \cdot 6,510^{-3} = 1,59 \cdot 10^{-10} \cdot 6,5 \cdot 10^{-3} = 10,33 \cdot 10^{-13}$$

$= 1 \cdot 10^{-12} \leq \text{KS}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \cdot 10^{-12}$ Выпадает осадок Ag_2CrO_4 т.к. ионное произведение после достижения точки эквивалентности в пределах скачка титрования становится больше произведения растворимости.

$$[10^{-4}]^2 \cdot [10^{-3}] = 10^{-8} \cdot 10^{-3} = 10^{-11} > 9 \cdot 10^{-12}$$

8. Общая сущность аргентометрических методов анализа.
9. Безиндикаторный аргентометрический метод титрования, применение, преимущества и недостатки метода.
10. Аргентометрический метод с применением осадительного индикатора, условия применения, расчёт оптимальной концентрации индикатора, преимущества и недостатки.
11. Аргентометрическое титрование с применением адсорбционных индикаторов.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция 14

Комплексонометрическое титрование. Кривая комплексонометрического титрования. Металлохромные индикаторы. Применение Трилона Б в анализе

План:

1. Комплексонометрическое титрование, требования, предъявляемые к реакциям. Классификация методов комплексонометрии
2. Комплексоны и их применение в анализе.
3. Комплексонометрическое титрование.
4. Кривая титрования и факторы, влияющие на величину скачка титрования.
5. Металлохромные индикаторы, принцип их действия.
6. Применение (комплексона III) трилона Б в анализе.

Цель лекции: формирование знаний студентов о комплексонометрическом, построении кривой титрования комплексонометрического титрования, металлохромных индикаторах и принципе действия индикатора.

Ключевые слова: комплексонометрическое титрование, циано- и фторометрическое титрование, комплексоны, комплексонометрическое титрование, металлохромный индикатор, кривая комплексонометрического титрования, величина скачка титрования, константа устойчивости комплекса, металлохромный индикатор, интервал (pM) перехода окраски индикатора, мера общей жесткости воды

1. Комплексонометрическое титрование, требования, предъявляемые к реакциям. Классификация методов комплексонометрии

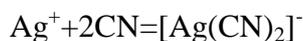
Комплексонометрия – титриметрический анализ основанный на использовании реакции комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом



где М – катион металла (без указания заряда), L – лиганд находящийся в растворе титранта

Примеры:

Определение цианид ионов CN^- титрованием анализируемого раствора содержащего цианид – ионы, стандартным раствором нитрата серебра. С начала прибавления титранта и до ТЭ образуется растворимый цианидный комплекс серебра (I) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ по схеме

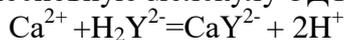


По достижении ТЭ дальнейшее прибавление избыточного титранта приводит к образованию осадка цианида серебра



КТТ фиксируется по появлению мути осадка AgCN

Определение катионов кальция Ca^{2+} - титрованием стандартным раствором комплексона динатриевой соли этилендиамина тетраацетата ЭДТА – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ где символом H_2Y обозначают четырёхосновную молекулу ЭДТА



Требования предъявляемые к реакциям в комплексиметрии

1. *Стехиометричность.* В реакции должен образоваться один продукт, точно определенного состава. Побочные реакции должны отсутствовать.

2. *Полнота протекания реакции.* Реакция должна протекать практически до конца, т.е. на 99,99%. Для этого устойчивость образующегося комплекса ML должен быть наибольшая $\beta \geq 10^8$

3. Реакция комплексообразования должна протекать быстро, *равновесие должно устанавливаться мгновенно.*

4. реакция должна обеспечивать *отчётливую фиксацию КТТ.*

Классификация методов комплексиметрии

Методы комплексиметрии классифицируют в зависимости от природы титранта

а) *Меркуриметрия или меркуриметрическое титрование* – метод основанный на использовании реакций образования растворимых устойчивых, слабодиссоциирующихся комплексов ртути (II), формально содержащих катион Hg^{2+}

б) *Цианометрия или цианометрическое титрование* – основан на образовании растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов содержащих в качестве лигандов цианогруппы CN^- , например серебра, цинка, ртути, кобальта, никеля.

в) *Фторометрия или фторометрическое титрование* – основан на образовании фторидных комплексов, алюминия, циркония (IV), тория (IV).

г) *Комплексонометрия или комплексонометрическое титрование* – основан на использовании реакции образования комплексонатов – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами.

2. Комплексоны и их применение в анализе.

В качестве комплексообразующих реагентов широко используется комплексоны, предложенные в 1944 г. Шварценбахом. *Комплексоны* – многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых выступая в роли полидентатных хелатообразующих лигандов, способны образовывать со многими

металлами устойчивые, растворимые комплексоны. Метод применяют для определения металлов-комплексобразователей.

Применяют следующие комплексоны:

Комплексон I

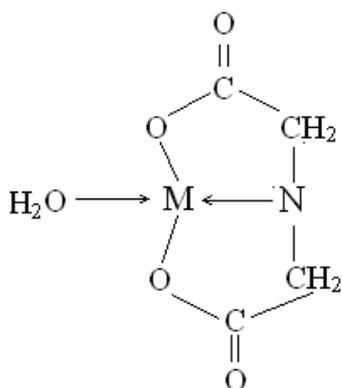
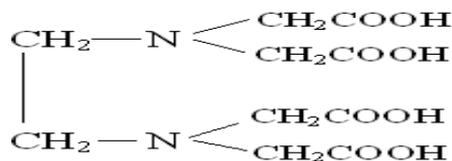
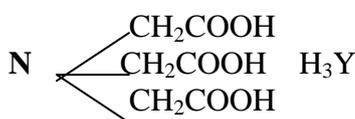
Нитрилотриуксусная

Кислота (четырёхдентатный лиганд)

Комплексон II

Этилендиаминтетрауксусная

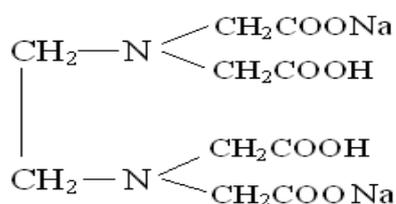
кислота ЭДТУК (шестидентатный лиганд)



Комплексон III

Динатриевая соль ЭДТА

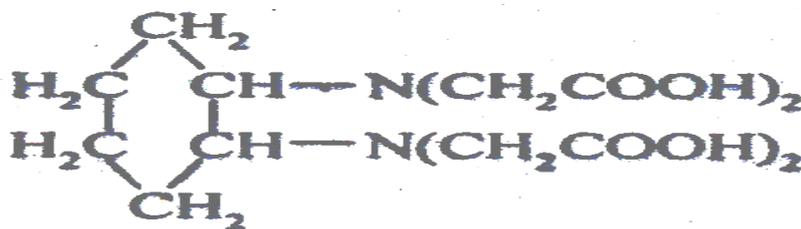
Торговое название Трилон Б



IV

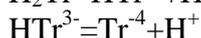
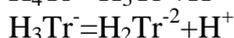
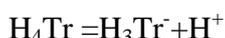
Комплексон

Диаминоциклогексантиетрауксусная кислота



Многие ионы металлов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и т.д., образуют устойчивые бесцветные комплексы хорошо растворимые в воде. Всё это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

ЭДТА – является четырехпротонной кислотой, которая ионизируется по четырём ступеням



$$K_1 = 8,5 \cdot 10^{-4}$$

$$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

$$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_1 = 4,6 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_1 = 4,07$$

$$pK_2 = 2,75$$

$$pK_3 = 6,2$$

$$pK_4 = 10,34$$

Константа равновесия (депротонизации) 2х первых ступеней значительно больше 2х последующих. Поэтому в кислой среде $\text{pH} = 4-5$ ЭДТА частично депротонируется и находится в виде $[\text{H}_2\text{Tr}]^{2-}$ двухзарядного аниона.

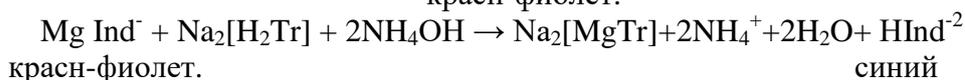
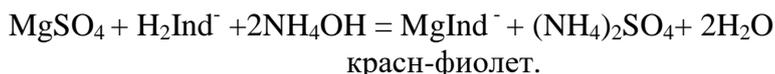
В слабощелочной среде ($\text{pH} = 8-9$) под влиянием гидроксил ионов идёт дальнейшее депротонирование и образуется трёхзарядный анион ЭДТА $[\text{HTr}]^{3-}$, а в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 12$) происходит полное депротонирование всех 4 протонов с образованием 4х зарядного аниона.

Следовательно, для образования комплекса трилона и ионом металла необходима слабощелочная среда, так как в кислой среде трилон находится в протонированной форме.

3 Комплексонометрическое титрование.

Комплексонометрическое титрование - основано на реакции образования прочных внутрикомплексных соединений ионов металлов с комплексонами. Метод включен в фармакопею.

Титрант метода: в качестве титранта применяют 0,05 н или 0,1н раствор Трилона «Б». Раствор титранта вначале готовят по навеске с приблизительной концентрацией, а затем стандартизуют по $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ или $ZnSO_4$.

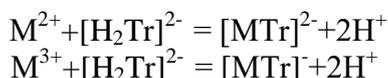


$$N_{TrB} = NV_{MgSO_4} / V_{TrB}$$



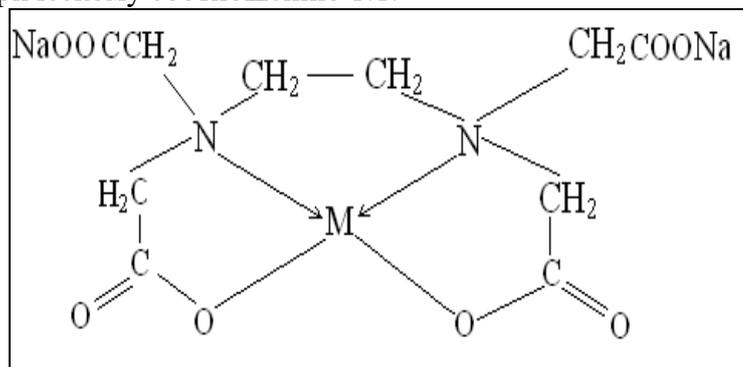
26.1-рисунок

Взаимодействие 2х и 3х зарядных ионов металлов с трилоном Б выражают следующими уравнениями:

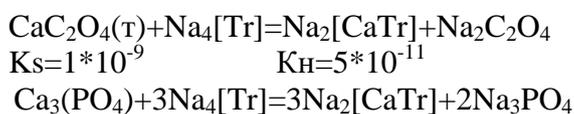


Для того чтобы эти реакции шли до конца, нужно связать выделяющиеся ионы водорода в мало диссоциируемое соединение. Для этой цели используют аммиачную смесь.

Таким образом, реакции между катионами металлов и молекулами комплексов отвечают стехиометрическому соотношению 1:1.



Растворение осадков кальция трилоном Б в щелочной среде происходит по уравнению:



$$K_s = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_H = 5 \cdot 10^{-11}$$

4. Кривая титрования его построение и анализ.

Кривая комплексометрического титрования - это графическая зависимость показателя концентрации титруемого иона от объёма (или процента), добавленного титранта.



1. Начало титрования. В титруемой смеси только 0,1 н раствор хлорида кальция



$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 = 1 \cdot 10^{-1}$$

$$p\text{Ca} = 1$$

$$\text{или } p\text{Ca} = -\lg[\text{CaCl}_2]$$

2. Прибавлено 90% Трилона-Б, следовательно, остался недотитрованным 10% хлорида кальция. Исходная концентрация хлорида кальция 0,1 г. экв. \rightarrow 100%

$$[\text{Ca}^{2+}] \leftarrow 10\%$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10 \cdot 0,1 / 100 = 0,01 = 1 \cdot 10^{-2}$$

$$p\text{Ca} = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = -(0 + (-2)\lg 10) = 2$$

3. Прибавлено 99% Трилона Б, остался 1% хлорида кальция недотитрованным. Следовательно:

Исходная концентрация хлорида кальция 0,1 г. экв. \rightarrow 100%

$$[\text{Ca}^{2+}] \leftarrow 1\%$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \cdot 1\% / 100 = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{или } p\text{Ca} = -\lg 10^{-3} = 3$$

$$p\text{Ca} = 3$$

4. Прибавлено 99,9% Трилона-Б, остался недотитрованным 0,1% хлорида кальция, что составляет: 0,1 \rightarrow 100%

Начало скачка титрования $[\text{Ca}^{2+}] \leftarrow 0,1\%$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$p\text{Ca} = -\lg 1 \cdot 10^{-4} = 4$$

$$p\text{Ca} = 4$$

Для достижения точки эквивалентности нужно добавить 0,1% Трилона Б, что составляет 0,02 мл от 20 мл, это объём 0,5 капли, поэтому, добавляя 1 каплю, имеем 0,1% избытка Трилона Б. Однако, величину pCa для точки эквивалентности можно вычислить теоретически из выражения "Константы нестойкости"

5. В точке эквивалентности: $[\text{CaTг}]^{-2} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Tг}^{-4}$

$$K_H = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Tг}^{-4}]}{\{[\text{CaTг}]^{2-}\}}$$

$$K_H \cdot \{[\text{CaTг}]^{2-}\} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Tг}^{-4}]$$

Учитывая что: $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Tг}^{-4}]$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = \{[\text{CaTг}]^{2-}\} \cdot K_H$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_H \cdot \{[\text{CaTг}]^{2-}\}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1} = (2 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1,42 \cdot 10^{-6}$$

$$p\text{Ca} = 6 - \lg 1,42 = 5,85 \quad \text{или}$$

$$p\text{Ca} = 1/2(pK_H + pC_k)$$

6. Прибавили 100,1% трилона Б, т.е. 0,1% избытка трилона. Исходная концентрация трилона составляет \rightarrow 100% т.е. 0,1 г экв \rightarrow 100%

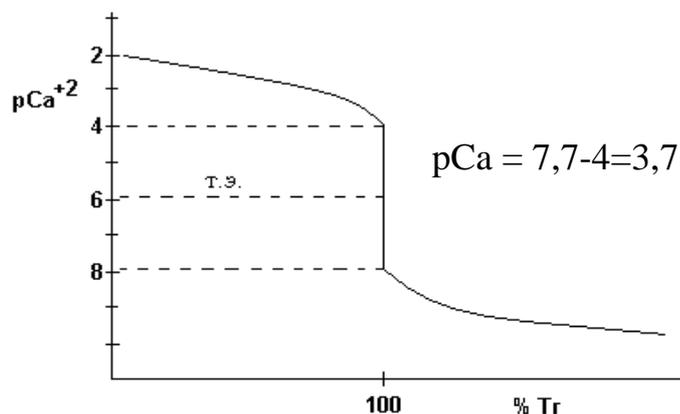
$$[\text{Tr}^{-4}] = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4} \quad [\text{Tr}^{-4}] \leftarrow 0,1\%$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = K_{\text{H}} \{ [\text{CaTr}]^{2-} \} / [\text{Tr}^{-4}] = 2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1 / 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-8}$$

$$p\text{Ca} = 7,7$$

Конец скачка титрования $p\text{Ca} = pK_{\text{H}} + pK_{\text{Ck}} - p[\text{Tr}^{-4}] = 10,7 + 1 - 4 = 7,7$

N	%[Tr ⁻⁴]	pCa
1	-	1
2	90	2
3	99	3
4	99,9	4
5	т.э.100	5,85
6	100,1	7,7
7	101	8,7



Следовательно, при добавлении последней капли титранта Трилона Б, pCa изменяется резко от 4 до 7,7 скачек 3,7. Выбранный металлохромный индикатор должен образовать цветной комплекс в пределах pCa, составляющих скачку титрования.

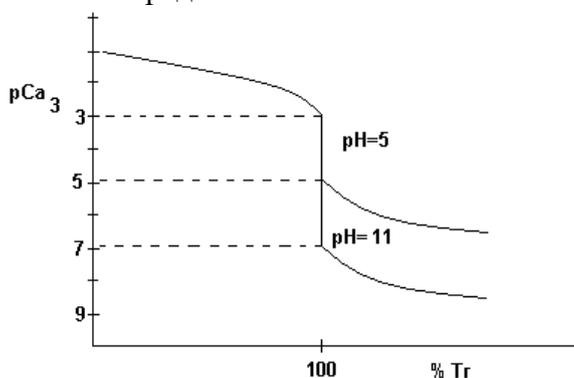
Таким образом, **принцип металлохромного индикатора в комплексометрии** сводится к следующему:

- 1) Металлохромный индикатор должен образовать с определяемым катионом цветной комплекс, менее устойчивый чем комплекс с трилоном Б.
- 2) Индикатор должен быть чувствительным к малым концентрациям определяемого иона, соответствующий скачку титрования.

Факторы, влияющие на величину скачка титрования.

На величину скачка титрования в методе комплексометрии значительно влияет pH среды и константа образования комплекса иона, металла с трилоном Б.

Например: При титровании ионов кальция в слабо кислой среде скачок титрования мало заметен, величина скачка всего лишь 2 порядка, тогда как в щелочной среде скачка составляет 4 порядка.



Это объясняется увеличением устойчивости комплекса трилона в щелочной среде.

В тоже время для многих катионов d элементов никеля (II), свинца (II) и висмута (III) наблюдается скачок титрования даже при pH=5. Причина тому большая устойчивость их комплексов с трилоном Б, (например, $[\text{BiTr}] K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-28}$). Этот комплекс настолько устойчив, что даже в кислой среде трилон, замещая протоны, образует прочный комплекс.

Следовательно, катионы S-элементов, образующие с комплексонами менее устойчивые соединения, титруются в щелочной среде. А катионы, обладающие большим положительным зарядом, образующие более прочные комплексы, могут быть оттитрованы и в слабо кислой среде. Из вышеуказанного следует два важных вывода:

1. Величина скачка титрования при одном и том же значении рН титруемого раствора тем больше, чем больше константа устойчивости образующегося комплекса. Более устойчивым комплексам трилона Б соответствуют большие скачки титрования.

2. Увеличение рН титруемого раствора способствует увеличению скачка титрования.

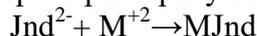
5.Металлохромный индикатор (принцип действия)



27.1-рисунок

Точку эквивалентности в комплексометрии определяют с помощью металлохромных индикаторов, которые в свободном виде обладают одним, а в закомплексованном виде другим цветом.

Комплекс индикатора характеризуется своей константой устойчивости.



$$\beta = [MJnd^{2-}] / [Jnd^{2-}] [M^{2+}] \quad K_H = [Jnd^{2-}] [M_1^{2+}] / [MJnd]$$

Необходимым условием применимости металлохромного индикатора является то, что устойчивость комплекса индикатора должна быть меньше устойчивости комплексоната.

$$\beta[MTr]^{2-} > \beta[MJnd]$$

При добавлении индикатора к титруемому раствору соли металла образуется цветной комплекс иона металла с индикатором. Вблизи точки эквивалентности, когда все свободные ионы металла связаны с трилоном Б, последние порции трилона Б разрушают цветной комплекс и образуют бесцветный комплексонат трилона Б.



При этом происходит освобождение аниона индикатора с изменением окраски раствора. Процесс высвобождения индикатора должен происходить у точки эквивалентности моментально, а это возможно при условии:

$$\beta[MTr]^{2-} / \beta MJnd = 10:$$

т.е. устойчивость комплексоната $\beta[\text{MTГ}]^{2-}$ должен быть в 10 раз больше устойчивости цветного комплекса металла с индикатором. Другой важной характеристикой индикатора является интервал концентрации определяемого иона, при котором меняется окраска индикатора

$$\beta = \frac{[\text{MJnd}]}{[\text{M}^{2+}][\text{Jnd}^{2-}]} \quad [\text{M}^{2+}] = 1/\beta * [\text{MJnd}] / [\text{Jnd}^{2-}];$$

$$\lg[\text{M}^{2+}] = -\lg\beta + \lg[\text{MJnd}] / [\text{Jnd}^{2-}]$$

$$-\lg[\text{M}^{2+}] = \lg\beta - \lg[\text{MJnd}] / [\text{Jnd}^{2-}]; \quad \text{pM}^{2+} = \lg\beta - \lg[\text{MJnd}] / [\text{Jnd}^{2-}]$$

Человеческий глаз различает один цвет от другого только при ее десятикратном избытке, таким образом, индикатора меняет свою окраску в пределах концентрации от $[\text{MJnd}] / [\text{Jnd}] = 1/10$ до $[\text{MJnd}] / [\text{Jnd}] = 10/1$

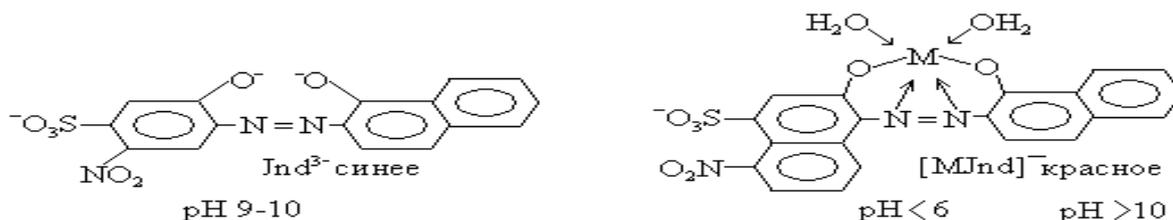
$$\text{pM} = \lg\beta + 1$$

$$\text{pM} = \lg\beta - 1$$

$$\Delta \text{pM} = \lg\beta \pm 1$$

Подбирают такой индикатор, что бы $\lg\beta\text{MJnd}$ соответствовал скачку титрования.

Существует 150 разновидностей металлохромных индикаторов. Рассмотрим часто используемый индикатор эриохром чёрный (э.х.ч.)



ЭХЧ используют при комплексметрическом титровании Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} при pH 9-10

При более сильной щелочной среде устойчивость комплекса увеличивается настолько, что не наблюдается изменение окраски в точке эквивалентности, те нарушается условия.

$$\beta\text{MJnd} < \beta[\text{MTГ}]^{2-} \text{ из-за } \beta\text{MJnd} \approx \beta[\text{MTГ}]^{2-}$$

Таким образом, слабощелочная среда, создаваемая аммиачной буферной смесью, необходима:

1. Для связывания ионов водорода, образующихся при комплексообразовании катиона металла с трилоном Б, в малодиссоциируемую молекулу воды.
2. Для увеличения величины скачка титрования.

Для поддержания умеренной устойчивости комплекса индикатора βMJnd и сохранения соотношения $\beta\text{MJnd} < \beta[\text{MTГ}]$

Индикатор используют в виде 0,05-0,5% спиртовых растворов. Из-за неустойчивости растворов часто используют сухую смесь ЭХЧ с хлоридом калия в соотношении 1:100. Перед титрованием в титруемую смесь вносят 20мг индикатора (на кончике шпателя).

6. Применение трилона Б в анализе.

Титрантом в комплексонометрии является комплексон III трилон Б. Стандарт 0,10,05 нMgSO₄

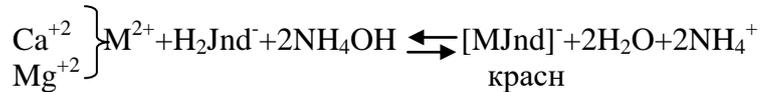
Индикатор – Эрихром Черный.

Определение жесткости воды.

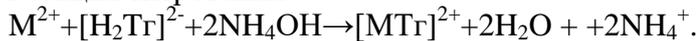
Мерой жесткости воды является количество миллиграмм эквивалентов ионов кальция и магния содержащиеся в одном литре воды и выражается в единицах мг.*эquiv /л.

Ход определения:

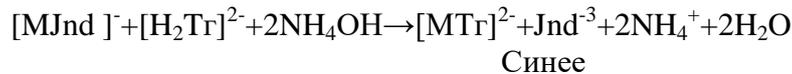
К 100 мл (точно) анализируемой воды, добавив 10 мл аммиачной буферной смеси, 20 мг ЭХЧ, нагревают до 60°, титруют трилоном Б.



Реакция титрования:



В точке эквивалентности:



Расчёт по формуле

$$\text{NH}_2\text{O} = \text{N} \cdot \text{V} \cdot 1000 / \text{V}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{мг. Эquiv./л.}$$

ТгБ

Качество воды по величине её жесткости:

- 1) Мягкая вода-до 3 мг экв/л.
- 2) Средней жесткости 3-6
- 3) Жесткая вода-6 мг экв/л.

При необходимости определения кальциевой и магниевой жесткости в отдельности используют 2 индикатора.

1.ЭХЧ- эриохром черный, как отмечено выше, позволяет определить суммарную жесткость.

2.Мурексид - также металлохромный индикатор, который в сильно щелочной среде (pH>12) с ионом кальция.

Для поддержания магниевой жесткости воды нужно вычесть кальциевую жесткость, определённую при использовании

индикатора мурексида, из общей жёсткости воды, определённую, используя индикатор эриохром черный.

$$\text{NMg}^{+2}_{\text{ЭХЧ}} = \text{NH}_2\text{O} - \text{NCa}^{+2}_{\text{Мурексид}}$$

Задача: Определить магниевую жесткость воды, если на титрование 100,00 мл ее в присутствии аммиачного буфера и индикатора эрихрома черного потребовалось 5,15 мл раствора трилона Б с N=0,1001, а на титрование такой же порции воды в присутствии 20% раствора едкого натра и мурексида-2,6 мл того же раствора трилона Б.

Решение: 1) $\text{NH}_2\text{O} = 5,15 \cdot 0,1001 \cdot 1000 / 100 = 5,15 \text{ мг. экв/л}$

2) $\text{Nca}^{+2} = 2,62 \cdot 0,1001 \cdot 1000 / 100 = 2,62 \text{ мг. экв/л}$

3) $\text{NMg}^{+2} = 5,15 - 2,62 = 2,53 \text{ мг. экв /л}$

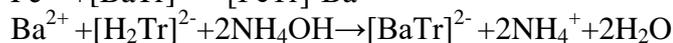
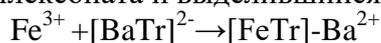
Виды комплексиметрического титрования.

1) Прямое титрование:

Пример: определение жесткости воды. Точную аликвоту анализируемой воды титруют до перехода красной окраски в синезелёную.

2) Заместительное титрование применяют в случае, когда нет возможности подбора подходящего индикатора.

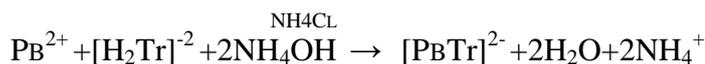
К раствору анализируемого катиона добавляют избыток менее прочного комплексоната и выделившийся катион металла титруют трилоном Б.



Сине-зел.

$$m\text{Fe}^{+3} = N_{\text{Tr}} \cdot V_{\text{Tr}} \cdot \text{ЭFe}^{+3} / 1000$$

4) Обратное титрование: определение массы иона свинца (II) в растворе.



В точке эквивалентности:



Расчет массы иона свинца в контрольном растворе производят по формуле:

$$m\text{Pb(II)} = (N_{\text{Tr}} \cdot V_{\text{Tr}} - N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}) \cdot \text{ЭPb}^{2+} / 100$$

Комплексометрическое титрование используются в фармации при определении хлорида, глюконата, лактата, кальция, препаратов цинка. Оксида и сульфат цинка, MgSO_4 , Ba(OH)_2 и др

Вопросы и ситуационные задачи



1. Сущность комплексонометрии и комплексиметрии.
2. Комплексоны и их применение в анализе.
3. Условие комплексометрического титрования двух- и трёхзарядных ионов металлов.
4. Устойчивость комплексонатов трёх и двухзарядных ионов металлов.
5. Требования к реакциям комплексиметрии.
6. Сущность комплексонометрического титрования.
7. Построение и анализ кривой комплексометрического титрования.
8. Принцип подбора металлохромного индикатора.
9. Влияние pH среды и константы образования комплексного иона на величину скачка титрования.
10. Металлохромный индикатор, принцип действия и условия применения.
11. Интервал (pH) концентрации иона металла, при котором металлохромный индикатор меняет окраску.
12. Определение жесткости воды.
13. Виды комплексометрического титрования.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008

3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция №15

Инструментальные методы анализа. Классификация. Молекулярный спектральный анализ. Классификация. Фотоэлектродиметрия.

План:

1. Инструментальные методы анализа (ИМА). Классификация. Достоинства и недостатки метода.
2. Правильность и воспроизводимость ИМА. Общая схема аналитических приборов.
3. Классификация инструментальных методов анализа.
4. Чувствительность и селективность инструментальных методов анализа.
5. Методы определения концентрации.
6. Молекулярный спектральный анализ. Классификация.
7. Фотоэлектродиметрия.

Цель лекции: формирование знаний студентов о классификациях инструментальных методов анализа, основных узлах аналитических приборов, способах определения концентрации, а также о разновидностях молекулярно- спектральных методов анализа.

Ключевые слова: инструментальные методы анализа И.М.А., прямой метод И.М.А., косвенный метод ИМА, калибровка прибора, стандартный образец, детектор, селектор, преобразователь, регистратор детектора, оптические методы, эмиссионные методы, абсорбционные методы, хроматографические методы, электрохимические методы, калибровочный график, метод сравнения, метод добавок, метод аналитических факторов, спектор поглощения.

1. Инструментальные методы анализа (ИМА). Классификация. Достоинства и недостатки метода.

В качественном анализе и в объемно - титриметрических методах цвет, глубина окраски, полнота осаждения и многие важнейшие признаки аналитических реакций оценивались на глаз, т.е. субъективно. С развитием науки и техники созданы целый ряд инструментов (приборов), которые позволяют измерить вышеуказанные факторы с большей точности и за короткий промежуток времени. Методы анализа, которые проводят с помощью измерительных устройств, называются *инструментальными методами* анализа (И.М.А). Сущность ИМА заключается в том, что физические или физико-химические свойства, являющиеся (функцией) следствием качественного и количественного состава, измеряются не на глаз, а аппаратурой.

Преимущества ИМА:

- 1) точность
- 2) быстрота
- 3) избирательность и чувствительность.

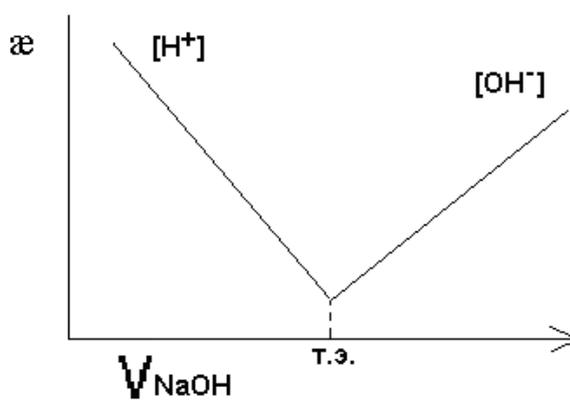
Применение ИМА в количественном анализе служит двум целям:

1) *Определению количества вещества по его физическим свойствам.* Концентрация вещества прямо пропорционально физическому свойству его раствора $L=RC$, где L - физическое свойство раствора. C - концентрация, R - коэффициент пропорциональности, следовательно, измерив физическую величину (L) раствора, можно рассчитать концентрацию (C). Методы, в которых количество вещества определяется прямым измерением физического свойства, называются физическими методами или прямым методом ИМА.

Методы анализа, которые связаны с химическими реакциями называют физико-химическими (т.е. измеряют физическое свойство, обусловленное химической реакцией).

2) *Определение точки эквивалентности измерением физического свойства титруемого раствора:*

В точки эквивалентности, с изменением состава титруемой смеси, происходит резкое изменение физического свойства титруемого раствора. Например, точку эквивалентности кислотно-основного титрования можно определить без индикатора, измеряя электропроводность (κ) титранта от объёма прибавленного титранта.



В.Т.Э физическое свойство раствора резко меняется в связи с исчезновением титруемого вещества. На графической зависимости свойства (L) от объёма добавленного титранта V_{NaOH} появляется перегиб, и дальнейшее изменение свойства определяется избыточным количеством титранта. Такой метод называется физико-химическим или инструментальным титрованием.

2. Правильность и воспроизводимость инструментальных методов анализа.

Общая схема аналитических приборов.

Правильность - зависит от того, насколько физическое свойство адекватно (правильно) отражает состав по строго определённым закономерностям.

Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального метода анализа, предварительно проводят калибровку аналитического прибора и выявляют зависимость физического свойства от состава.

Стандартными образцами называют вещества или материалы, имеющие постоянный состав и свойство. Например, в потенциометрии применяют стандартные буферные растворы с постоянным значением рН, с их помощью калибруют рН метры, в фотометрическом и спектрометрических анализах по стандартным растворам строят калибровочный график, используемый затем для интерпретации (толкования, объяснения) результатов измерений.

Применение стандартов позволяет получить правильные результаты анализа.

На воспроизводимость ИМА кроме общих причин (точность отмеривания, отвешивая и других аналитических операций) влияет стабильность работы аналитического прибора. Стабильность работы прибора зависит от постоянства напряжения электропитания. Это обеспечивается использованием стабилизаторов напряжения.

Стабильность работы детекторов (часть измерительного прибора, где регистрируется интенсивность измеряемого физического свойства) повышают разностным (дифференциальным) способами измерений. Дифференциальная схема измерений предусматривает использование двух детекторов - стандартного и измерительного, где регистрируется разностный сигнал. Примеры: двух- и одно лучевые фотоэлектроколориметры. В потенциометрии используют индикаторные и стандартные электроды сравнения. Для получения точных результатов на приборе производят обычно не менее 3-5 измерений, затем результаты обрабатывают методом математической статистической статистики.

Общие достоинства и недостатки ИМА

Достоинства ИМА:

- 1) Низкий предел обнаружения ($1 \cdot 10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация (до 10^{12} г/мл) определяемого вещества
- 2) Высокая чувствительность прямо пропорциональная величине тангенса угла наклона калибровочной кривой.
- 3) Высокая селективность (избирательность) позволяющая определить составные компоненты смеси без их предварительного разделения.
- 4) Быстрота, возможность автоматизации и компьютеризации.

Недостатки ИМА:

- 1) Иногда (но не всегда!) воспроизводимость результатов хуже чем в классических химических методах – таких как гравиметрия и титриметрия.
- 2) Погрешность, т.е. точность ИМА составляет 2-5% тогда как в гравиметрии и титриметрии не превышает $\pm (0,1 - 0,5\%)$
- 3) Сложность применяемой аппаратуры, её высокая стоимость.

Аналитические приборы:

Делятся на подготовительные и измерительные.

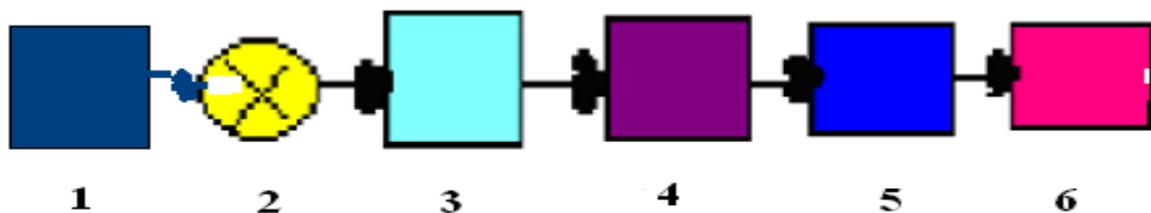
1) *Подготовительные* - предназначены для подготовки образца к проведению анализа. К ним относятся воронки, мерные колбы, фильтры и т.д

2) *Измерительные приборы* предназначены для изменения физической характеристики образца, связанной с количеством определяемого вещества например весы:

В зависимости от точности весы подразделяются:

Виды	Бытовые	Технические	Аптечные	Электронные	Аналитические
Точность	± 2 гр.	$\pm 0,2$ гр	0,02 гр	0,002 гр	0,0002 гр

Измерительными приборами в титриметрических методах были аналитические весы, бюретки. Измерительные приборы ИМА рассчитаны на измерение определённых физических свойств их веществ или растворов. Результаты измерений на аналитических приборах наблюдают визуально (по отсчетной шкале), либо прибор производит их автоматическую регистрацию на ленте самописца. Различают регистрирующие и не регистрирующие аналитические приборы. К регистрирующим относятся ИК - ЯМР-ЭПР-УФ- спектрометры. Не регистрирующие ФЭК- СФ, кондуктометры, рН метры. Большинство аналитических приборов состоят из шести блоков.



1. Блок стабилизатора питания.
 2. Блок *источника сигнала*, взаимодействующего с веществом (батарея, лампа накаливания)

3. Блок *селектора* - выделяющий из общего потока, сигнал с определённым параметром. Роль селектора выполняет, например, призма и щель в спектрофотометре. Или светофильтры в фотоколориметрах.

4. Блок преобразователя, отданного сигнала под действием определяемого вещества. Пример - *кювета с раствором* вещества, поглощающая определённую часть света, ячейка в электрохимических методах, где преобразуется интенсивность сигнала подаваемого на испытуемый раствор.

5. Блок *детектора* преобразованного сигнала. К детекторам, (регистрирующим интенсивность преобразованного сигнала), относятся:

- фото элементы, измеряющие интенсивность света, болометры измеряющие интенсивность теплового излучения, индикаторные электроды в электрохимических методах.

6. Блок *регистратора* - (детектора)- обычно это электрический стрелочный измерительный прибор, показывающий интенсивность сигнала.

3. Классификация инструментальных методов анализа.

В соответствии с измеряемым физическим свойством инструментальные методы анализа классифицируются на три группы:

1) Оптические методы - основанные на измерении оптических свойств веществ или их растворов. Эти методы подразделяются на:

а) Эмиссионные методы - основанные на испускании света, т.е измерении интенсивности излучаемого веществом света. К ним относятся эмиссионный спектральный анализ и флуориметрия.

б) Абсорбционные методы - основанные на измерении светопоглощения веществом или его раствором. К ним относятся спектроскопия в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области световых лучей.

2) Хроматографические методы - основаны на разделении компонентов сложной смеси в зависимости от различия их сродства к подвижной (или неподвижной) фазе. К ним относятся: ионообменная, газовая, газожидкостная, гель или жидкостная хроматография.

3) Электрохимические методы - основанные на измерении электрохимических параметров, к ним относятся: потенциометрия, полярография, амперометрия, кондуктометрия и кулонометрия.

4) Радиометрические методы- основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.

5) Термические методы - основаны на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

6) Масс- спектрометрические методы - основаны на изучении ионизированных осколков веществ.

4. Чувствительность и селективность. ИМА.

Чувствительность ИМА зависит - от интенсивности измеряемого физического свойства и определяется по чувствительности детектора сигнала.

Мерой чувствительности метода является определение обнаруживаемого минимума.

Чувствительность некоторых методов ИМА.

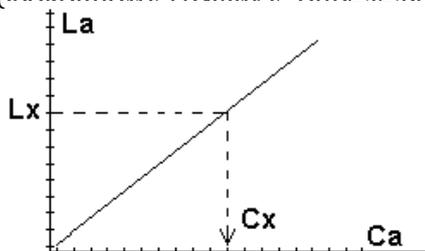
Методы определения в г/л		Методы определения в г/л	
Фотометрия	10^{-6}	Газовая хроматография	10^{-11}
Флюориметрия	10^{-10}	Полярография	10^{-8}
Эмиссионный анализ	10^{-10}	Кулонометрия	10^{-10}

Для определения микропримесей используют высокочувствительные методы. Важным преимуществом ИМА является селективность. Наиболее высоко селективным является эмиссионный спектральный анализ. По спектральным линиям можно определить практически все элементы таблицы Менделеева даже при их совместном присутствии.

5. Методы определения концентрации.

Существуют четыре метода определения концентрации.

1. *Методы калибровочного графика.* Готовят серию стандартных растворов (т.е. растворов с точными концентрациями) определяемого вещества (с точными концентрациями) и измеряют их физическое свойство. Затем, строят зависимость свойства от концентрации. Измерив такое же свойство для испытуемого раствора, с неизвестной концентрацией по калибровочному графику определяют соответствующую ей концентрацию C_x



2. *Метод сравнения* – основано на сравнении физических свойств стандартного испытуемого раствора использует при условии выполнения прямолинейной зависимости L от C , при этом отношение физических свойств двух растворов различной концентрации равно отношению их концентрации

$$C_x / C_c = L_x / L_c \quad C_x = L_x * C_c / L_c$$

3. *Метод добавок* - при условии выполнения прямолинейной зависимости L от C (приращении) прирост концентрации раствора приводит к пропорциональному росту измеряемого физического

свойства. Поэтому по методу добавок *сначала измеряют свойство L_x* для раствора неизвестной C_x концентрации, затем к этому же раствору добавляют aliquоту с точной концентрацией того вещества и концентрацию C_x вычисляют по формуле.

$$C_x = L_x \cdot C_c / L_c$$

$$C_x / C_c = L_c / L_x; \quad C_x / C_c = C_c / c = L_x / L_c + L_c / L_c; \quad (C_x + C_c) / C_c = (L_x + L_c) / L_c$$

$$C_x + C_c = L_x + L_c;$$

$$C_c \quad C_c \quad L_c \quad L_c$$

Пример: $D_x = 0,49$, $C_c = 1\%$ $D_c = 0,2$

Рассчитать C_x .

$$C_x = C_c * D_x / D_c = 1 * 0,49 / 0,20 = 2,45\%$$

4. *Метод аналитических факторов.* Основан на использовании значений физических свойств, отвечающих единице концентрации вещества. Применяют два вида

аналитических факторов- молярной и удельной (процентной). Молярный аналитический фактор $F_M=L/C_M$; $C_M=L/F_M$

Удельный аналитический фактор – физическое свойство 1%-ного раствора для вышеприведенного примера

$$F\% = 0,2/1 = 0,2$$

$$F\% = L/C\%; C\% = L/F\% \text{ уд.}$$

$$F \text{ уд.} = 0,20/1\% = 0,20 \quad D_x = 0,49$$

$$C\% = 0,49/0,2 = 2,45\%$$

Преимущество использования аналитического фактора заключается в том, что при этом упрощаются расчёты, т.е. поделив измеренную физическую величину L_x на аналитический фактор, получают концентрацию раствора.

6. Молекулярный спектральный анализ. Классификация.

Метод основан на измерении поглощения (абсорбции), молекулами вещества, электромагнитного излучения оптического 200-360 нм УФ, 360-750 нм В, 1-2 мк ИК и радиочастотного диапазона (метровые и сантиметровые радиоволны). Энергия поглощаемых лучей расходуется на:

1. Переход электронов из основного на возбужденные уровни: - Спектроскопия в УФ и видимой области.
2. На изменение колебания межатомных связей в молекуле (колебательные переходы): - колебательная или ИК- спектроскопия.
3. На изменение вращательного состояния ядер атомов молекул (спина ядра) ЯМР
4. На изменение вращательного состояния электрона (спина электрона) ЭПР.

Энергии основных состояний дискретны, т.е. электроны вращаются вокруг ядра не на любых орбитах, а только лишь на определённых, квантованных орбитах. Поэтому перенос электрона на возбуждённую электронную или колебательную орбиталь происходит не при любом значении подающего излучения, а при строго определённом значении соответствующей разности энергии основного и возбуждённого уровня. Именно поэтому происходит избирательное поглощение лучей. Если построить зависимость величины поглощения лучей от их длин волн, то для каждого вида молекулы получается присущая только ей огибающая кривая, которую называют сектором поглощения. Таким образом, общий принцип молекулярного абсорбционного метода заключается в пропускании через вещество или его раствора лучей определённых длин волн и записи сектора поглощения. Вид полосы поглощения может быть разным в зависимости от разновидности метода. Широкие полосы в УФ, В, узкие сигналы в ИК-, ЯМР-, ЭПР- спектрах.

Каждый максимум поглощения описывается тремя параметрами.

1. Длиной волны $\lambda_{\text{макс}}$ (или частотой световой волны) максимального поглощения. $\lambda = 1/E$ $\lambda = 1/\nu$ где λ – длины волн, ν – энергия (частота, волновое число) поглощаемого луча.

2. Величиной молярного или удельного поглощения.

ϵ_m или $E_{\text{уд}}$, рассчитываемой делением максимальной оптической плотности на молярную или процентную концентрацию, т.е. это аналитический фактор.

3. Шириной полосы. (2б) ширина на половине высоты полосы.

Эти параметры являются как - бы паспортными данными вещества и имеет большое значение для идентификации – установлении схожести веществ.

Классификации метода.

В зависимости от измеряемой физической величины молекулярно– абсорбционные методы подразделяются:

1. *Колориметрия* - визуальное сравнение окраски растворов в стандартных кюветах.

2. *Фотоэлектроколориметрия* - измерение поглощения лучей видимого диапазона цветными растворами.

3. *Спектрофотометрия* - измерение спектра поглощения лучей ультрафиолетового и видимого диапазона раствором анализируемого вещества.

4. *Инфракрасная спектроскопия (ИКС)*- измерение спектра поглощения длинноволновых лучей инфракрасного диапазона

5. *Рефрактометрия* - измерение угла преломления полихроматического луча при переходе его из одной фазы другую.

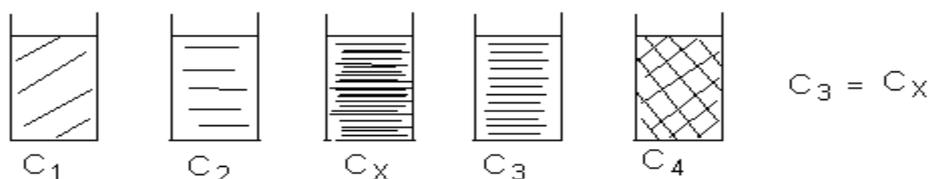
6. *Поляриметрия* - измерение угла вращения плоскости поляризации светового луча оптическими антиподами органических веществ, содержащих ассиметричные атомы углерода.

Колориметрия - является визуальным субъективным методом анализа, сущность которого сводится к визуальному сравнению интенсивности окраски растворов в кюветах строго одинакового размера.

Рассмотрим 2 наиболее распространённых метода определения количества вещества колориметрическим способом.

1. Метод стандартных серий.

Готовят серию стандартных растворов и разливают их в цилиндры одинакового диаметра.



Сравнивая интенсивность окраски испытуемого раствора с окраской серии стандартных растворов, определяют концентрацию испытуемого раствора.

2. Метод уравнения окрасок.

Из курса физики вам известно, что согласно основному закону светопоглощения интенсивность окраски раствора или иначе его оптическая плотность определяется уравнением.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

где A - оптическая плотность

ε - коэффициент молярного поглощения, характерная только данному веществу.

C - концентрация раствора, l - толщина поглощающего слоя. Для двух растворов одного и того же вещества с разной концентрацией и толщиной поглощающего слоя имеем.

$$A_1 = \varepsilon \cdot C_1 \cdot l_1 \quad A_2 = \varepsilon C_2 l_2$$

Если оптические плотности двух растворов не равны $A_1 \neq A_2$, то меняя толщину поглощающего слоя одного раствора относительно другой, добиваются равной оптической плотности обоих растворов.

Измерив толщину поглощающего слоя обоих растворов и зная концентрацию одного из них, концентрацию испытуемого раствора рассчитывают по вышеуказанной формуле:

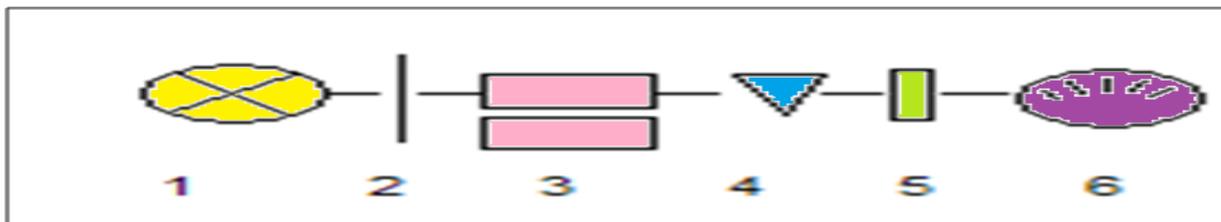
$$C_x = C_c l_c / l_x$$

7. Фотоэлектроколориметрия.

Метод основан на измерении поглощения немонахроматического света прошедшего через анализируемый раствор с помощью приборов которые называют фотоэлектроколориметрами. Немонахроматическое излучение с узким диапазоном длин волн получают с помощью светофильтров. Интенсивность немонахроматического излучения определяют по величине тока в фотоэлементе. *Сущность метода:* световой

поток от источника излучения (лампа накаливания) проходит через светофильтр (стекла различного состава и окраски), пропускающий излучение в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый прибором. Существуют одно или двухлучевые фотоэлектроколориметры (ФЭК)

Схема устройства ФЭК(однолучевого)



1. Лампа накаливания, излучающая полихромный свет видимого диапазона от 400-700 нм (источник света).
2. Светофильтры (селекторы) – предназначенные для монохроматизации полихромного света и выбора луча определенного цвета.
3. Кюветы – с исследуемым и раствором сравнения
4. Фотометрические клинья (диафрагмы)
5. Фотоэлементы (детектор)
6. Гальванометр или миллиамперметр (регистратор)

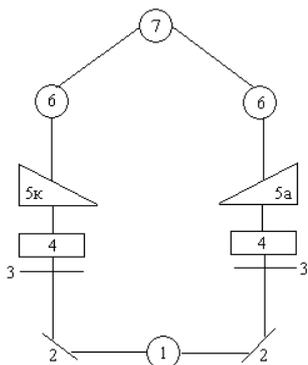


Длина волны в нанометрах (нм)

В отличие от колориметрии, ФЭК относится к объективным методам анализа, т.к. в ней используется:

- 1) не полихромный, а монохромный свет, максимально поглощаемый анализируемым раствором. Монохроматизация осуществляется светофильтрами.
- 2) величина поглощения определяется не на глаз, а с помощью специального детектора-фотоэлемента, преобразующего лучистую энергию в электрическую.

Схема устройства ФЭК



1. – Лампа накала, излучающая полихромный свет видимого диапазона от 400-750 нм.
2. – Зеркала.
3. Светофильтры (селекторы) – предназначенные для монохроматизации полихромного света и выбора луча определенного цвета.

4. Кюветы – прямоугольные стаканчики из оптического стекла (с точным указанием их толщины) куда наливают анализируемый раствор.

5. Фотометрические клинья (диафрагмы) 5^k – компенсационный, 5^a – диафрагма оптических плотностей.

6. Фотоэлементы.

7. Гальванометр или миллиамперметр.

Промышленностью России выпущено множество видов двулучевых ФЭК. В последние годы выпускаются и широко внедряются однолучевые компенсационные ФЭК марки КФО, КФК-2 и т.д., более удобные стрелочные приборы. Внимательно проработайте и перепишите в рабочие тетради порядок измерений и правила работы на ФЭК, изложенных в методическом указании.

Шкала оптических плотностей (А) фото и спектрофотометров устроена таким образом, что оптические плотности с величиной меньше 0,2 или больше 0,8 измеряются неточно. Поэтому для измерения (А) очень разбавленных растворов раствор предварительно концентрируют экстракцией, а для измерения оптической плотности густо окрашенных, т.е. концентрированных растворов используют дифференциальную фотометрию.

Вопросы и ситуационные задачи



1. Сущность и преимущества инструментальных методов анализа. (И.М.А)
2. Применение ИМА в анализе, прямые и косвенные методы ИМА.
3. Основные узлы аналитических приборов.

Калибровка прибора.

4. Классификация методов И.М.А
5. Чувствительность и селективность ИМА.
6. Методы определения концентрации.
7. Молекулярно- абсорбционные методы анализа.
8. Классификация оптических методов анализа.

Рекомендуемая литература:

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция 16

Спектрофотометрия. Применение в качественном и количественном анализе.

План:

1. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения.
2. Спектрофотометрия.
3. Устройство и принцип работы спектрофотометра.
4. Отличительные признаки спектра и фотометрии.

Цель лекции: формирование знания студентов о сущности спектрофотометрии, устройствах, принципах и правилах работы спектрофотометра.

Ключевые слова: кювета, оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения, удельный коэффициент поглощения, фотометрический анализ, полихромный свет, монохромный свет, монохроматизация, светофильтры, батохромное смещение, гипсохромное смещение, гиперхромный эффект, гипсохромный эффект, полоса

1. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения

При поглощении энергии электромагнитного излучения атомы, ионы, молекулы увеличивают свою энергию, т.е. переходят в возбужденное энергетическое состояние. Электронные, колебательные, вращательные энергетические состояния вещества изменяются дискретно на строго определенную величину. Для каждой частицы существует набор энергетических состояний – энергетических уравнений.

Энергия поглощенного светового кванта равна разности ΔE энергии E_2 и E_1 уровней, между которыми происходит переход

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc \bar{\nu}$$

где $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ кДж · с постоянная Планка; ν – частота, λ – длина волны поглощенного излучения, c – скорость света, $\bar{\nu}$ – валовое число.

Самый низкий (терм) уровень называют – *основным*. Все прочие энергетические уровни относятся к возбужденным. Энергетический переход частицы с основного на первый возбужденный называют – *основным переходом*, все остальные – составными, обертонами.

Если энергетическая разность двух уровней, между которыми осуществляется переход, лежит в пределах энергии света соответственно видимой и ближней УФ-области спектра, то в спектре такого вещества появляется полоса поглощения в видимой или УФ-области спектра. Эта область отвечает электронным переходам, вследствие которых возникают электронные спектры поглощения.

Каждому электронному переходу с нижнего энергетического уровня на более высокий энергетический уровень отвечает полоса в электронном спектре поглощения. Так как разность между электронными уровнями для каждой частицы строго *определенна*, то строго определенным является и положение полосы в спектре, соответствующее тому или иному электронному переходу.

Интенсивность полосы поглощения зависит от вероятности перехода из одного электронного состояния в другое и от концентрации светопоглощающих частиц. Если

вероятность перехода электрона с нижнего на верхний уровень мала, то и интенсивность соответствующей полосы в спектре будет мала даже при высокой концентрации светопоглощающих частиц.

Большинство аналитических определений проводят при комнатной температуре и наблюдают полосы основных переходов.

Электронные спектры поглощения органических и неорганических соединений обладают рядом особенностей.

Электроны в молекуле (ионе) находятся на молекулярных орбиталях – связывающих, не связывающих, разрыхляющих. Связывающими орбиталями (y^{cb} , p^{cb}) называют такие орбитали, заселение которых электронами приводит к уменьшению электронной энергии системы и упрочнению химических связей.

Разрыхляющими орбиталями (y^* , p^*) называют такие орбитали, заселение которых электронами увеличивает электронную энергию и дестабилизирует (разрыхляет) систему.

К не связывающим орбиталям (n-орбитали) относят такие орбитали, электроны которых существенно не влияют на энергетическую стабилизацию или разрыхление системы.

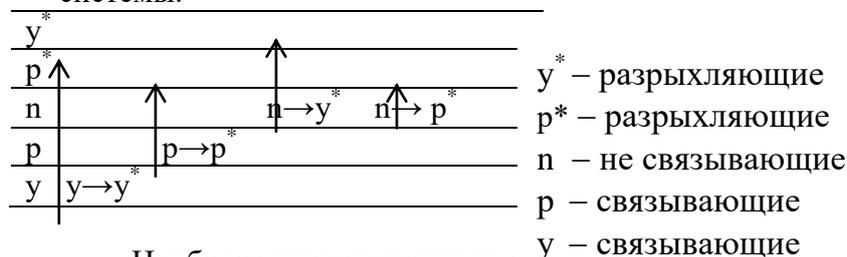


Рис. Схема относительного расположения молекулярных орбиталей по их энергии и возможные электронные переходы

Наиболее низколежащими являются связывающие орбитали, электроны которых образуют р-связи. Далее в порядке увеличения электронной энергии расположены n – не связывающие, p^* – разрыхляющие и y^* – разрыхляющие молекулярные орбитали.

Переходы $y^{cb} \rightarrow y^*$ требуют наибольшей энергии, энергия которых соответствует обычно энергии квантов дальней УФ-области. Поэтому органические соединения, имеющие только у-связи, не поглощают свет видимой и ближней УФ-области. Такие соединения бесцветны.

Переходы $p^{cb} \rightarrow p^*$ требуют меньшей затраты энергии, чем переходы $y^{cb} \rightarrow y^*$. Им соответствует энергии световых квантов ближней УФ-области и примыкающего к ней участка видимого спектра. Поэтому полосы таких переходов в спектрах поглощения наблюдаются в ближней УФ-области и видимой области.

Аналогична картина для перехода $n \rightarrow p^*$.

Таким образом, в общем случае энергия разрешенных правилами отбора электронных переходов системы возрастает в последовательности

$$n \rightarrow p^* < p^{cb} \rightarrow p^* < n \rightarrow y^* < y^{cb} \rightarrow y^*$$

Обычно происходит преимущественно электронное возбуждение хромо-форных групп (в переводе с греческого группы, несущие цвет). Хромофоры участвуют в поглощении кванта световой энергии, что приводит к появлению полос в видимой области света.

2.Спектрофотометрия

Спектрофотометрия – оптический метод, основанный на измерении поглощения монохроматического луча в видимой и УФ-части спектра раствором анализируемого вещества.



Сущность метода сводится к записи светопоглощения, т.е. в измерении и построении зависимости оптической плотности A (или коэффициента поглощения ϵ) от длин волн лучей, пропускаемых через кювету с раствором.

Спектры в УФ и В областях называют электронными спектрами, т.к. энергии поглощенных лучей расходятся на возбуждение электронов к возбужденным орбиталиям.

Электронные переходы в комплексных соединениях обусловлены:

1. Переходом электронов между d – орбиталиями центрального иона расщепленными, окружением лигандов.

2. Переходами электронов от заполненных орбиталей лиганда на вакантные орбитали металла $L \rightarrow M$ – называемые полосой переноса заряда.

3. Переходом электронов от орбитали металла к орбитали лиганда $M \rightarrow L$ переход.

В органических соединениях возникновение электронных спектров связано с переходом электронов из основной на возбужденную орбиталь. Эти переходы классифицируются в зависимости от типа связи.

1. Переходы $y \rightarrow y^*$ требуют большей энергии и наблюдаются в коротковолновой части спектра 100-150 нм.

2. $p \rightarrow p^*$ переходы сопровождаются поглощением квантов меньшей энергии 150-200 нм. Эти полосы могут быть смещены в длинноволновую область при наличии в молекуле сопряженных двойных связей.

3. Переходы $n \rightarrow y^*$ и $n \rightarrow p^*$ требуют меньшей энергии по сравнению с вышеуказанным. Они наблюдаются в органических молекулах с гетероатомами Cl, N, S, O, имеющими неподеленные электроны в несвязывающих орбиталиях. На длину волны максимального поглощения (λ_{\max}) и интенсивность полосы поглощения (ϵ) большое влияние оказывают электродонорные $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ и акцепторные $-\text{COH}$; $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ заместители, вводимые в молекулу органического соединения.

Пример: максимум поглощения бензола λ_{\max} 255 нм с интенсивностью

$\epsilon = 230$, а в молекуле фенола $\lambda_{\max} = 270$ нм с $\epsilon = 1450$. Как видно при введении в молекулу бензола гидроксильной группы максимум поглощения смещается к длинным волнам, а интенсивность полосы (ϵ) увеличивается.

На положение и интенсивность полос сильно влияют процессы ионизации и комплексообразования.

Пример: при ионизации фенола и образовании фенолят-иона максимум поглощения фенола от 270 нм смещается до 289 нм, а интенсивность полосы увеличивается от 1450 до 2600.

Повышение интенсивности полосы поглощения называют – **гиперхромным**, а **понижение** интенсивности **гипохромным** эффектом.

Смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону (т.е. к низким энергиям) называется **батохромным смещением**. Введение в молекулу

электрононорных групп или депротонирование молекулы приводит, как правило, к батохромному смещению полосы поглощения.

Смещение максимума полосы поглощения в коротковолновую сторону (т.е. к высоким энергиям) называется гипсохромным смещением. Протонирование молекулы, как видно на примере анилина и фенола,

	Фенол	Фенолятион	Фенил аммония	Анилин
λ_{\max}	270	289	254	280
ϵ	1450	2600	160	1430

приводит к гипсохромному смещению полосы поглощения

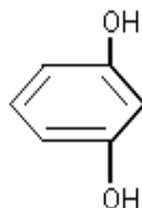
Следовательно – спектрофотометрическим метод позволяет устанавливать подлинность лекарственных препаратов, поскольку любое вещество характеризуется только присущей ему λ_{\max} и ϵ_{\max} полос поглощения.

Спектрофотометрия применяется также и в количественном анализе. Количественный анализ проводят по величине A_{\max} на длине волны максимального поглощения λ_{\max} .

Пример: измерив оптическую плотность раствора резорцина на длине волны максимального поглощения 273 нм и зная величину удельного коэффициента поглощения резорцина (ϵ)

$$\lambda_{\max} = 273$$

$$\epsilon_{\max} = 180$$



вычисляют процентное содержание резорцина в препарате по формуле $A_{\max} V_1 V_2 / E \ell a V_{\text{алк}} = \% \text{ резорцина}$

Где A_{\max} – оптическая плотность на длине волны максимального поглощения 273 нм.

E – Удельное поглощение резорцина.

ℓ – толщина кварцевой кюветы – 1 см

a – масса препарата, растворенная в мерной колбе объемом V_1

$V_{\text{алк}}$ – аликвотный объем раствора препарата, разведенный до объема V_2

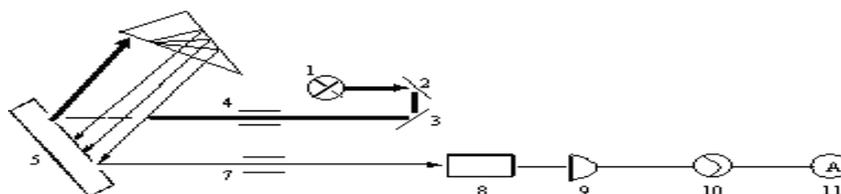
3. Устройство и принцип работы спектрофотометра.

Отличительные признаки спектро- и фотометрии

Устройства и правила работы подробно изложены в учебниках и методических указаниях по оптическим методам анализа.

Принцип работы спектрофотометра сводится к следующему: (смотри схему прибора)

Оптическая схема спектрофотометра



1 – Источник сигнала: лампа накала (400-760 нм), водородная или дейтериевая (200-400 нм).

2, 3 - зеркала

4 – входная щель

5 – зеркало конденсора

6 – призма (дифракционная решетка)

7 – выходная щель

8 – кювета с раствором

9 – светофильтр

10 – фотоэлемент

11 – гальванометр

Луч света из источника сигнала (1) (водородная, дейтериевая или лампа накала) пройдя систему зеркал (2,3) и зеркало конденсора (5) попадает на кварцевую призму (6) где распадается на спектр. С помощью выходной щели (7) и ручкой конденсора (5) выбирают луч нужной длины волны (монохроматизация) и направляют ее на кювету с раствором (8), за которым установлены детекторы-фотоэлементы(10).

Правила работы на СФ-26.

Ручкой конденсора (5) выставляют луч определенной длины волны.

2. Устанавливают на пути луча раствор сравнения (8).

3. При закрытой шторке (4) ручкой темного тока устанавливают стрелку прибора (11) на нуль пропускания или бесконечно большую оптическую плотность.

4. Открыв шторку (4) поворотом ручки выходной щели (7) приводят стрелку на нуль оптической плотности или 100% пропускания.

5. Выдвинув на путь луча измеряемый раствор (8), записывают значение по шкале оптических плотностей (11).

Схожие и отличительные признаки колори-, фото- и спектрофотометрии

№	Признаки	Колориметрия	Фотоколориметрия	Спектрофотометрия
1	Закон, на котором основан метод	Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера	Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера	Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера
2	Источник света	Дневное освещение	Лампа накала для видимых лучей	Лампа накала для видимых лучей, водородная или дейтериевая для УФ-лучей
3	Диапазон длин волн источника света	Лучи видимого диапазона от 400 до 700 нм	Лучи видимого диапазона от 400 до 700 нм	УФ-лучи 200-360 нм. Видимые лучи от 360-750. Ближняя ИК-область 750 до 1000 нм
4	Измеряемая величина	Субъективное, визуальное сравнение окрасок	Оптическая плотность $A = e \cdot c \cdot l$	Оптическая плотность $A = e \cdot c \cdot l$
5	Селектор для монохроматизации	Без селектора	Набор светофильтров	Кварцевая призма, зеркало конденсора и выходная щель
6	Степень монохроматизации	Полихроматичный свет	+ 10-30 нм	+ 1 нм
7	Изучаемые растворы	Только цветные растворы	Только цветные растворы	Как цветные, так и бесцветные растворы
8	Область применения	Биохимический анализ крови	Количественный анализ в цветных растворах	Качественный и количественный анализ

Вопросы и ситуационные задачи



1. Природа полосы поглощения в электронных спектрах.
2. Бато- и гипсохромные смещения. Гипо- и гиперхромные эффекты.
3. Каковы отличия между колори-, фото- и спектрофотометрией.

4. Схема и принцип действия спектрофотометра.
5. Дифференциальная фотометрия и ее применение.

Рекомендуемая литература:

1. Kristian G. Analiticheskaya khimiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция 17

Электрохимические методы анализа. Основные законы. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.

План:

1. Электрохимические методы анализа. Основные законы. Классификация метода.
2. Сущность потенциометрии. Виды применяемых электродов.
3. Потенциометрическое титрование.
4. Простая схема прибора для потенциометрического титрования. Применение метода.

Цель лекции: формирование знаний студентов о потенциометрических методах анализа, применяемых электродах, а также о потенциометрическом титровании и графических, безиндикаторных способах установления точки эквивалентности при титровании.

Ключевые слова: потенциометрия, стандартный электрод, индикаторный электрод, ион селективный электрод, потенциометрическое титрование, прямая потенциометрия, косвенная потенциометрия, интегральная, дифференциальная кривая.

1. Электрохимические методы анализа. Основные законы. Классификация метода.

Метод основан на измерении электрических параметров (сила тока, напряжение, разность потенциалов и др.) электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды.

Основные законы:

1. Закон Ома:

$$E = J/R$$

сила тока прямолинейно зависит от приложенного к электродам потенциала.

2. Закон Фарадея:

$$m = M \cdot J \cdot t / n \cdot F$$

описывает зависимость массы вещества подвергающейся электрохимическому превращению от количества электричества затраченного на данное превращение.

3. Закон и уравнение Нернста.

$$E_p = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

описывает зависимость равновесного потенциала раствора от соотношения концентрации окисленной и восстановленной формы

Классификация метода:

I. По источнику электрической энергии:

а) *методы без наложения внешнего потенциала.* Источником электрической энергии служит гальванический элемент. К таким методам относятся потенциометрические методы.

б) *методы с наложением внешнего потенциала.* К таким методам относятся: *Кондуктометрия* - основан на измерение электропроводности раствора электролита. *Вольтамперометрия* – зависимости величины тока от приложенного потенциала. *Кулонометрия*- основан на измерение количества электричества затраченное на электрохимическое превращение анализируемого вещества. *Электрогравиметрия* - основан на измерение массы продукта электрохимической реакции



II. по способу применения электрохимических методов:

а) *прямые методы* – измеряют электрический параметр и находят содержание определяемого вещества в растворе.

б) *косвенные методы*- это методы титрования в которых КТТ фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.



2. Сущность потенциометрии. Виды применяемых электродов.

Потенциометрия – относится к электрохимическим методам I группы, т.е. к методам без наложения внешнего потенциала и основана на измерении разности потенциалов между разнородными электродами, погруженными в анализируемый раствор.

Электрический потенциал (т.е. разность зарядов) на электродах возникает в результате реакции окисления – восстановления и зависит от состава раствора, т.е. соотношения концентрации окисленной и восстановленной формы, как это следует из уравнения Нернста.

$$E = E^\circ + (RT/nF) \lg[\text{окис}]^a / [\text{восст}]^b$$

где (a) и (b) стехиометрические коэффициенты окисления и восстановления.

R – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, n – число электронов, получаемое от катода или отдаваемое аноду, F – постоянная Фарадея – 96500.

E° – стандартный потенциал редокс пары, измеренный по отношению к водородному стандартному электроду при равенстве концентрации $[\text{окис}] = [\text{восст}]$.



Виды применяемых электродов.

Потенциометрические измерения проводятся, как отмечено выше, опуская в раствор два разных электрода:

1. Индикаторный электрод, потенциал которого чувствителен к концентрации определяемых ионов.

2. Стандартный или так называемый электрод сравнения с неизменным потенциалом, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода.

В качестве индикаторных электродов применяются:

Электроды первого рода представляющие собой:

А) металлическую пластинку, погруженную в раствор её соли.

Например, медная пластинка погруженная в раствор, содержащий ион меди (II).

Потенциал такого электрода зависит от концентрации иона металла, как это следует из уравнения Нернста.

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + (0,059/2) \lg[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Cu}] = 0,43 + (0,059/2) \lg [\text{Cu}^{+2}]$$

поскольку концентрация металлической меди в пластинке постоянна, величина потенциала электрода зависит и определяется концентрацией иона меди (II).

Б) Ион селективные, мембранные, (стеклянные) электроды, на поверхности которых возникает мембранный потенциал.

Простейшим мембранным электродом является стеклянный электрод Никольского: серебряная проволока, погружена в 0,1 н раствор соляной кислоты и всё это находится в корпусе, изготовленного из специального стекла с очень тонкой стенкой – мембраной.

Ионы водорода замещая катионы K^+ или Na^+ , содержащиеся в стекле, сорбируются на поверхности мембранного электрода. Поскольку концентрация ионов водорода внутри мембранного электрода и снаружи различны, то возникает электродвижущая сила, то есть потенциал стеклянного мембранного электрода чувствителен к концентрации ионов водорода. К настоящему времени известны порядка 50 разных ионоселективных мембранных электродов.

Пример решения задач для расчёта электродного потенциала:

Задача 1. Вычислить потенциал алюминиевого электрода в растворе, содержащем 13,35 г. хлорида алюминия в 500 мл при 30° относительно водородного электрода.

Решение:

Рассчитаем молярную концентрацию алюминия хлорида

$$C_{Al} = 13,35/133 = 0,1 \text{ мол в} \rightarrow 500$$

$$0,2 \text{ мол} \leftarrow \text{в } 1000$$

$$E = -1,66 + (0,059/3) \lg 0,2 = -1,66 + 0,019 \lg 2 \cdot 10^{-1} = -1,66 - 0,019 \cdot 0,3 = -1,66 - 0,057 = -1,72$$

2) Электроды второго рода, применяемые в качестве стандартных электродов, представляют собой благородный металл покрытый слоем его труднорастворимой соли. Его потенциал:

$$E_p = E^\circ \frac{m^+}{m^\circ} + \frac{0,59}{n} \lg [M^+]/[M] = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg [M^+]$$

Поскольку металл в таком электроде находится в контакте с насыщенным раствором хлорида калия и концентрации хлорид иона одноименного с анионом нерастворимого осадка, то ясно что потенциал электродов второго рода зависит только от величины произведения растворимости и является постоянной, поскольку сама величина ПР является постоянной.

$$K_s = [M^+][A^-] \quad [M^+] = K_s/[A^-]$$

$$E = E^\circ \frac{m^+}{m} + (0,59/n) \lg K_s/[A^-]$$

Например, потенциал хлоросеребряного электрода относительно водородному стандартному электроду равно:

$$E = E^\circ Ag^+/Ag + (0,059/1) \lg P_{AgCl} = 0,792 + 0,059/1 \lg 1,810^{-10} = 0,792 + 0,059 (\lg 1,8 + \lg 10^{-10}) = 0,792 + 0,059(0,27 - 10) = 0,792 - 0,059 \cdot 9,73 = 0,792 - 0,574 = 0,218 \text{ вольт.}$$

Рассчитанная величина стандартного хлоросеребряного электрода постоянна при любых условиях, именно благодаря его постоянству относительно ему измеряют потенциал индикаторного электрода. Разность потенциалов индикаторного и стандартного электрода измеряется по компенсационной схеме, т.е. сравнением потенциала электрохимической ячейки с противоположным по знаку внешним потенциалом. Приборы, измеряющие потенциалы электродов, называют потенциометрами.

3.Потенциометрическое титрование



Сущность потенциометрического титрования заключается в том, что анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют титрантом. Уменьшение концентрации титруемого вещества отражается на потенциале индикаторного электрода. Таким образом, величина потенциала, т.е. ЭДС ячейки изменяется пропорционально изменению концентрации титруемого вещества.

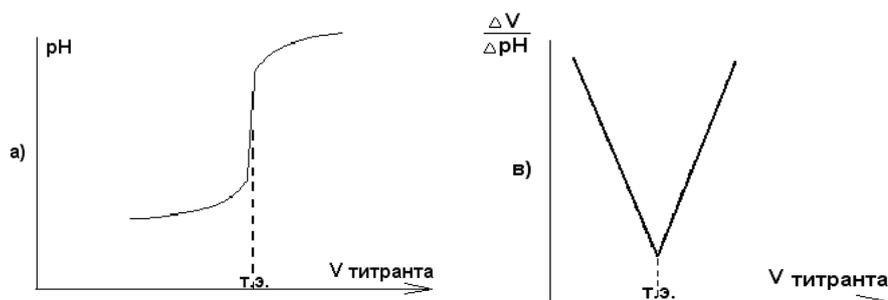
Скачкообразному изменению концентрации титруемого иона (или титранта) соответствует скачкообразное изменение потенциала индикаторного электрода.

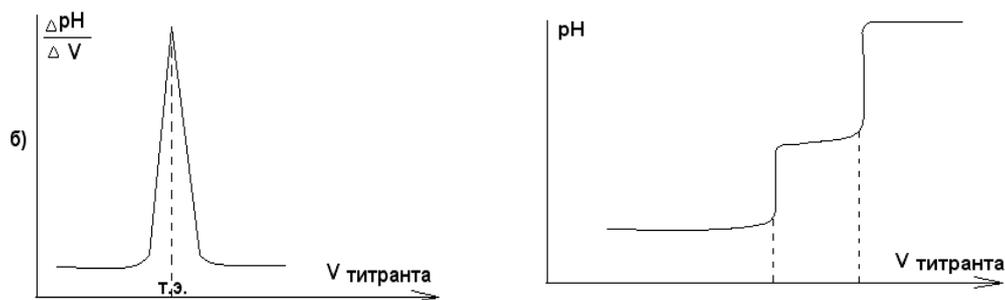
По способу выполнения потенциометрический метод делятся на:

1. *Прямое потенциометрия*- прямое измерение рН раствора с целью определения концентрации ионов водорода. Для этого электроды рН метра, настроенные по двум стандартным буферным растворам (см. таб.), ополаскивают, протирают фильтром и опускают в ячейку с анализируемым раствором и записывают показания прибора непосредственно в единицах рН.

Стандартные буферные растворы, используемые для калибровки рН метров.	
Стандартные буферные растворы	Величина рН буферного раствора
0,05 н калия гидроксолата	1,68
Насыщенный раствор гидротартарата калия	3,55
0,05 н раствор калия гидрофталата	4,00
0,025 н смеси KH_2PO_4 и NaHPO_4	6,88
0,01 м раствор тетрабората натрия	9,18

2. Потенциометрическое титрование является *косвенной потенциометрией*. При этом, потенциометрия используется для построения кривой титрования и определения точки эквивалентности без применения индикатора. Для этого установив бюретку с титрантом (щелочью) над электрохимической ячейкой, наливают аликвоту титруемого раствора – кислоты, включают мешалку, записав начальное показание рН – метра, добавляют равные порции (по 2 мл) титранта и записывают величины рН. По полученным результатам строят зависимость рН от объема прибавленного титранта. Кривая зависимости потенциала индикаторного электрода от объема прибавленного титранта называется кривой потенциометрического титрования (а). Точкой эквивалентности является точка на половине высоты скачка титрования интегральной кривой титрования. Более точно точку эквивалентности можно определить по дифференциальной форме кривой титрования (б, в).



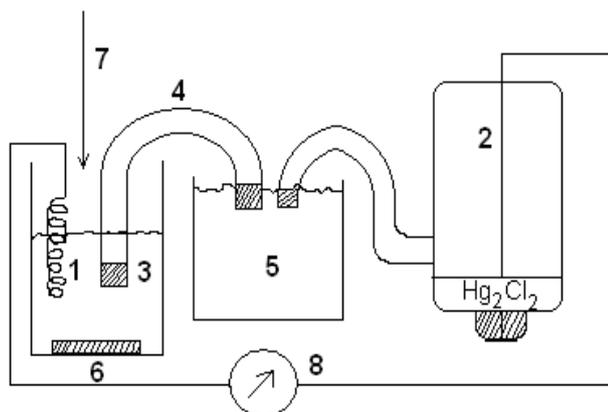


При титровании двух основных кислот при значительной разнице ступенчатых констант диссоциации (на два, три порядка), интегральная кривая титрования состоит из двух скачков, а дифференциальная состоит из двух разделённых пиков.

4. Простейшая схема установки потенциометрического титрования.

Прибор состоит из:

- 1 – Индикаторного электрода;
- 2 – Электрода сравнения;
- 3 – Титруемого раствора;
- 4 – электролитического ключа;
- 5 – Тампона и насыщенного раствора электролита;
- 6 – Магнитной мешалки;
- 7 – Бюретки;
- 8 – Потенциометра (рН – метра).



Потенциометрическое титрование нашло широкое применение во всех видах титриметрических методов. Например: идентификация и количественное определение какой либо соли ($MgCl_2$, $AgNO_3$ и т.д.) химическими и физическими методами.

При ответе на такие вопросы вы должны написать план действий с уравнениями, соответствующих реакций и расчётные формулы, а так же описание физического прибора.

Например: магний открывают: 1) идентифицируют гидрофосфатом натрия, магнием; хлорид ионы раствором нитрата серебра (написать реакции обнаружения, указать внешние эффекты).

2) количественное определение магния можно провести комплексометрическим титрованием в среде аммиачного буфера.

3) Из инструментальных методов может быть использовано потенциометрическое, осадительное титрование раствора хлорида магния титрантом осадителем AgNO_3 . Вблизи точки эквивалентности при резком увеличении концентрации ионов серебра резко изменяется потенциал индикаторного серебряного электрода, что приводит к резкому скачку, т.е. увеличению разности потенциала.

Таким образом, в принципе любое титриметрическое определение может быть проведено в потенциометрическом варианте, большинство потенциометров рассчитано на измерение pH раствора, поэтому их называют pH – метрами. Измеряемая величина потенциала между разнородными электродами записывается из шкалы прибора, проградуированного в единицах мВ и pH.

Потенциометр pH метр состоит из электрохимической ячейки с индикаторными, мембранным, стеклянным и стандартным каломельным или хлорсеребряным электродом, а так же блока измерения разности потенциала, т.е. потенциометра, показывающего ЭДС в милливольтгах, преобразованных в единицы pH. pH метры снабжаются магнитной мешалкой для перемешивания.

Современные pH- метры



Применение метода:

1. метод универсальный (можно применять в любых титрованиях)
2. титрование можно проводить в мутных, окрашенных, неводных средах.
3. метод обладает высокой точностью, большой чувствительностью.

Вопросы и ситуационные задачи

1. Причина возникновения разности потенциала.
2. Электроды потенциометрии.
3. Схема установки потенциометрического титрования и принцип его действия.
4. Принцип действия и предназначение pH – метра.
5. Виды кривых потенциометрического титрования.



Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1, 2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Лекция № 18

Хроматографические методы количественного анализа. Тонкослойная и ионообменная хроматография. Гелевая хроматография.

План:

1. Введение. Сущность хроматографических методов.
2. Применение тонкослойной хроматографии в количественном анализе.
3. Применение ионообменной хроматографии в количественном анализе.
4. Гелевая (ситовая) хроматография.

Цель лекции: формирование знаний студентов о применении таких хроматографических методов анализа как тонкослойной, ионообменной, газовой и газожидкостной в количественном анализе.

Ключевые слова: величина R_f , планиметрия, денситометрия, ионообменная хроматография, иониты, катионит, анионит, элюент, элюат, удельная емкость катионита, регенерация, сорбенты, молекулярная сита, гель фильтрация.

1. Введение. Сущность хроматографических методов.

Хроматография является современным физико-химическим методом исследования. Она находит исключительно широкое применение для анализа лекарственных и биологически активных веществ.

Хроматографические методы основаны на избирательном поглощении (адсорбции) компонентов смеси твердыми (или жидкими сорбентами, нанесенными на твердый носитель) веществами-адсорбентами.

Сущность хроматографических методов анализа сводится к тому, что анализируемая смесь веществ в составе подвижной фазы, т.е. носителя (газа или жидкости), продвигаясь через стационарную, т.е. неподвижную фазу, разделяется из-за различного сродства разделяемых веществ к неподвижной и подвижной фазе. Классификация хроматографических методов и их краткая сущность была изложена в лекции №12 первой части сборника текстов лекций.

2. Применение тонкослойной хроматографии в количественном анализе.

Из материалов лекции №12 (см. первую часть сборника текстов лекций) известно, что идентификацию изомеров близких по физико-химическим свойствам, т.е. качественный анализ, проводят по величине R_f , вычисляемой отношением двух отрезков: расстояния от линии старта до центра пятна (а) на расстояние от линии старта до фронта (в) хроматографической пластинки.

Площадь пятна, образующаяся на хроматографической пластинке, прямо пропорциональна количеству вещества в хроматографируемой капле раствора, проводят тремя способами:

1. Планиметрический способ определения количества вещества.

Измеряют площадь пятна на хроматограмме тонкого слоя специальным прибором – планиметром или рассчитывают площадь пятна формы эллипса по формуле $S = \pi \cdot R_1 \cdot R_2$, где R_1 и R_2 радиусы эллипса.

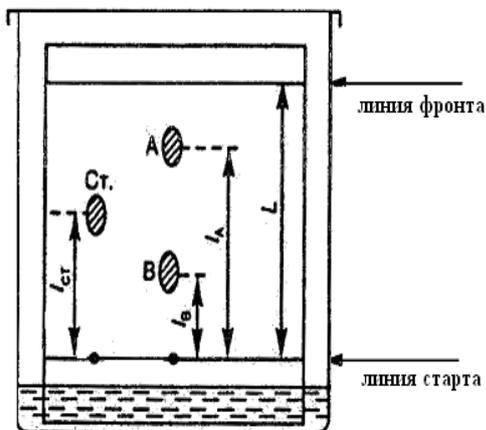


Рис.1. Хроматограмма на тонком слое сорбента серии стандартного раствора

По результатам расчета площадей пятен разных объемов, нанесенных на стартовую линию микрошприцем, строят калибровочный график зависимости корня квадрата площади пятна (S) от логарифма массы вещества ($\lg m$) в нанесенной капле пробы стандартного раствора. В пределах от 10 до 100 мкг эта зависимость прямолинейна. После построения калибровочной кривой приступают к количественному анализу испытуемого раствора.

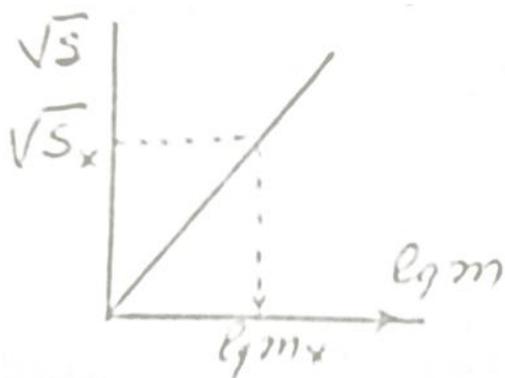


Рис.2. Калибровочный график по серии стандартных растворов

Для этого на стартовую линию микропипеткой или микрошприцем наносят точный объем испытуемого раствора, хроматографируют, проявляют, рассчитывают величину R_f , после качественной идентификации со стандартом измеряют площадь пятна (S_x). По калибровочному графику находят величину $\lg m_x$, т.е. количество микрограммов вещества, содержащегося в объеме (V_x), нанесенном на линию старта. Процентную концентрацию вещества в испытуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X\% = m \cdot 10^{-6} \cdot 100 / V$$

m – масса в мкг вещества в объеме V мл

V – объем испытуемого раствора (0,01-0,02 мл)

10^{-6} – коэффициент пересчета микрограмма на грамм.

2. Денситометрический способ определения количества вещества – основан на измерении светопоглощения (или отражения) света хроматографическим пятном.

Существует прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества в пятне. Оптическую плотность пятна измеряют денситометром.

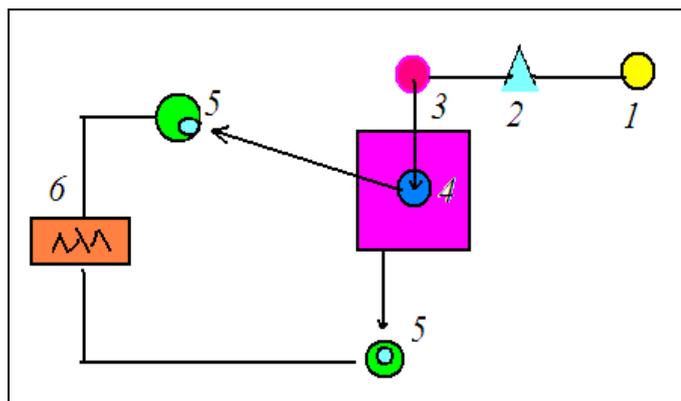


Рис.3. Схема устройства денситометра

- 1.Источник света.
- 2.Монохроматор.
- 3.Оптическая головка.
- 4.Сканирующее (двигающееся)

устройство с хроматографической
пластинкой.

- 5.Фотоэлементы.
- 6.Самописец с хроматографической лентой.

Степень поглощения монохроматического луча, направленного на пятно, прямо пропорциональна количеству вещества в пятне.

Самописец регистрирует сигналы в виде пиков, площадь которых пропорциональна количеству вещества в пятне.

3.Экстракционно-фотометрический способ определения количества вещества – основан на фотометрическом детектировании количества вещества в его пятне на хроматограмме путем его экстракции в органический растворитель с последующим фотометрированием. Полученные экстракты фотометрируют и строят калибровочный график (А) от (m) мкг/мм. *Метод, сопряженный с фотокolorометрическим измерением оптической плотности элюата, извлеченного из хроматографического пятна, называют экстракционно-фотометрическим методом тонкослойной хроматографии.*

3.Применение ионообменной хроматографии в количественном анализе.

Основателем ионообменной хроматографии считается У.Самуэльсон, который в 1939 г. опубликовал серию работ по разделению катионов, анионов методами ионообменной хроматографии.

Сущность метода

Метод ионообменной хроматографии основан на использовании явления ионного обмена между неподвижной твердой фазой – ионообменником (сорбентом) и подвижной жидкой фазой – раствором, содержащим ионы, обмениваемые с ионами сорбента.

Ионный обмен – это гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор обратимо и стехиометрично обменивается одноименно заряженными ионами.

В качестве сорбентов используют ионообменники – *иониты*, представляющие собой обычно нерастворимые в воде твердые фазы. *Ионитами называют* высокомолекулярные

соединения, содержащие в боковой цепи ионогенные группы, т.е. функциональные группы, способные обменивать свои ионы на одноименно заряженные ионы электролита.

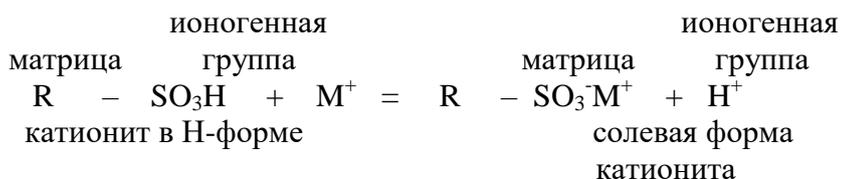
Иониты, обменивающиеся катионами раствора, называют *катионитами* (*катионообменниками*), а иониты, обменивающиеся анионами раствора – *анионитами* (*анионообменниками*).

Известны также *амфотерные* иониты (амфолиты), способные обмениваться с раствором как катионами, так и анионами.

Разделение ионов осуществляется за счет различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом.

Реакцию ионного обмена можно схематично представить примерами:

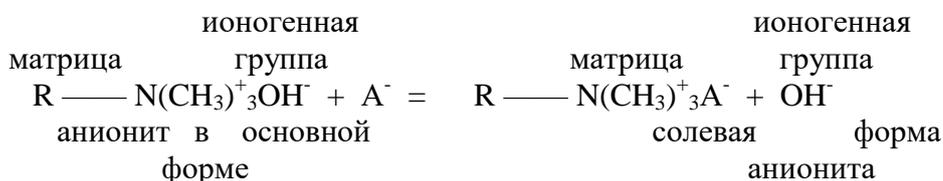
Катионный обмен:



В рассматриваемом случае катионит в Н-форме (в кислой форме) состоит из матрицы R (основы органического полимера – полистирола) и ионогенной группы – $\text{SO}_3^- \text{H}^+$. Отрицательно заряженные группы SO_3^- прочно связаны ковалентной связью с матрицей и в условиях ионного обмена не отщепляются. Напротив, противоположно заряженные катионы водорода H^+ – отщепляются от ионогенной группы. Их замещают катионы металла M^+ , которые переходят из раствора в фазу сорбента и удерживаются в ионогенной группе – SO_3^-M^+ .

Таким образом, происходит катионный обмен, при котором катионы металла M^+ , ранее входящие в состав подвижной фазы – раствора, остаются на катионите, а катионы водорода H^+ переходят в раствор и уносятся подвижной фазой.

Анионный обмен:



Анионный обмен происходит аналогично. Анионит в основной форме содержит гидроксильные группы OH^- , состоит также из матрицы R полистирола и ионогенной группы – $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$. Эта группа включает положительно заряженный катион – $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, прочно связанный в матрице (полистирола) ковалентной связью, не способный к отщеплению в условиях ионного обмена, и отрицательно заряженный противоион OH^- , который напротив, способен к отщеплению от ионогенной группы и к обмену с анионами A^- раствора. В результате такого обмена анионы A^- переходят в ионогенную группу анионита и удерживаются в ней, а группы OH^- , перешедшие в раствор, т.е. в подвижную фазу, уносятся вместе с нею.

Работоспособность ионита определяется его **обменной емкостью** к ионному обмену. Она определяется числом миллиграмм эквивалентов обмениваемых ионов одним граммом сухого катионита или 1 см^2 набухшего катионита.

Для определения емкости катионита 1 грамм сухого катионита заливают 100 мл 0,1 н раствора CaCl_2 , тщательно перемешивают, смывают из колонки элюат до нейтральной реакции и 25 мл аликвоты элюата титруют раствором щелочи точной нормальности, используя индикатор метилоранж. Вычисление удельной емкости проводят по формуле:

$$E = 4NKV \cdot 1000/Q(100 - W) \text{ мг экв} / 1 \text{ г}$$

где NKV – нормальность (N), поправочный коэффициент нормальности (K) и объем (V) щелочи, Q – масса сухого катионита, W – влажность катионита вычисляются по формуле: $W = (Q_{\text{вл}} - Q_{\text{сух}}) \cdot 100 / Q_{\text{вл}}$

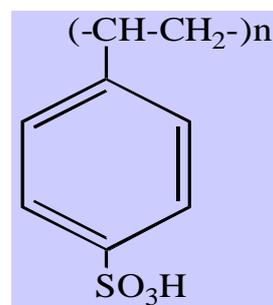
Для наиболее распространенных ионитов обменная емкость равна 2-10 миллимоль/г.

	Ионогенная группа	Подвижн. ион	Интер-вал pH обмена	Марка сорбента
Сильнокислотный катионит	$-\text{SO}_3\text{H}$	H^+	0 – 14	КУ-1, КУ-2
Сильноосновной анионит	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^+$	Cl^-	0 – 14	АВ-17

* КУ – катионит универсальный

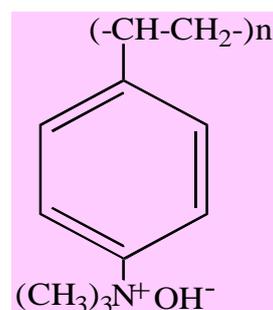
АВ – анионит высокоосновной

1.Катиониты-иониты, обменивающие протоны на катион электролита. Пример. Катионит универсальный КУ-2 ионогенной является сульфгидрильная группа



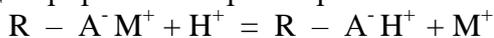
2.Аниониты-иониты, обменивающие ион гидроксила на анион электролита, ионогенной является группа триметил аммония.

Пример: Анионит высокоосновной АВ-17



Регенерация ионитов. После завершения ионного обмена и разделения ионов иониты можно регенерировать – снова перевести в исходное состояние, в котором они находились до начала проведения ионного обмена. Регенерация ионитов основана на обратимости и стехиометричности ионного обмена.

Так катионит, перешедший в процессе ионного обмена из Н-формы в солевую форму, можно снова превратить в исходную Н-форму путем промывания его достаточно концентрированным раствором кислоты по схеме



Регенерацию анионитов проводят аналогично, по схеме



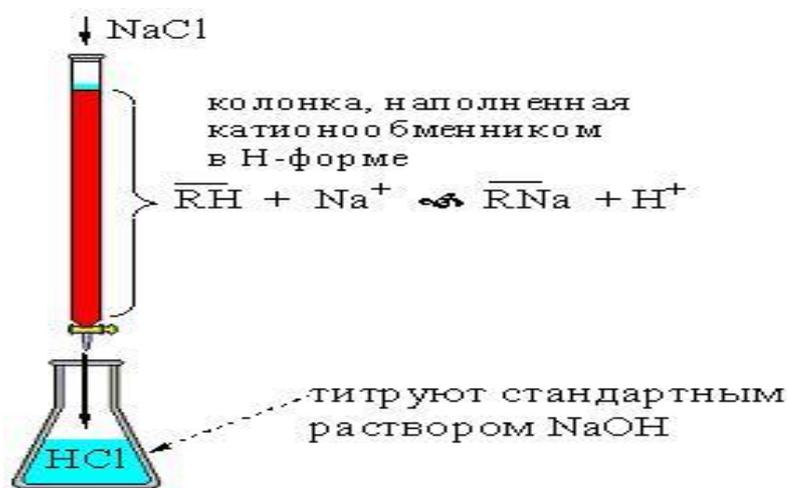
Регенерация позволяет многократно использовать ионообменники для проведения ионного обмена.

Определение массовой доли Na_2SO_4 в сухой соли.

Для начала работы катионит замачивают 0,1н раствором соляной кислоты в течении трех суток, затем промывают катионит в колонке дистиллированной водой до нейтральной реакции и убедившись в нейтральности среды элюата, заливают колонку аликвотным объемом электролита, при этом идет следующая реакция обмена $R - H + KCl \rightarrow RK + HCl$ и в составе элюата вытекает кислота, количество которой эквивалентно количеству электролита, прошедшего через колонку. Элюат титруют алкали-метрически и вычисляют массу электролита в аликвотном объеме его раствора по известной формуле:

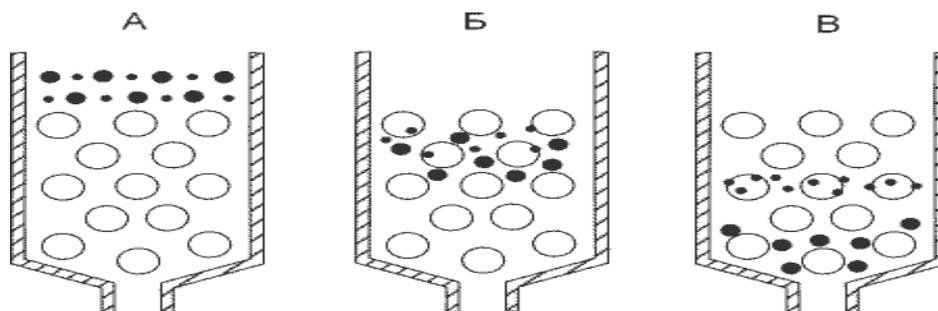
$$\%_{\text{электролит}} = N \cdot V_{\text{щелочи}} \cdot \text{Э} \cdot \text{электролита} / 1000 \cdot 100 / a \cdot W / V_{\text{алк}}$$

где a – навеска, W – объем мерной колбы, в которой растворена навеска, $V_{\text{алк}}$ – аликвота электролита, пропущенная через катионит.



4. Гелевая (ситовая) хроматография.

Ситовая(гель) хроматография основан на использовании в качестве НФ пористых веществ- *молекулярных сит*, размеры пор могут быть больше или меньше размеров частиц разделяемых компонентов. Мелкие частицы проникают вместе с растворителем ПФ в поры сорбента и удерживаются в них, а более крупные частицы не могут проникнуть в поры из-за своих размеров и уносятся с ПФ. Происходит разделение мелких и крупных частиц. В качестве НФ применяют *пористые стекла, уголь, силикаты натрия или кальция, различные гели*. Ситовая хроматография в которой в качестве НФ применяют гели, называется *гель- хроматография*. Методом можно разделять высокомолекулярные и низкомолекулярные вещества.



- а) при введении смеси
- б) мелкие молекулы смеси проникают в поры геля.
- в) крупные молекулы по размеру не помещаются в порах геля и выходят из колонки первым.

Вопросы и ситуационные задачи



1. Хроматографические методы, их основа и сущность.
2. Количественное определение методом Т.С.Х.
3. Плани- и денситометрические способы определения площади и оптической плотности пятна на хроматограмме.
4. Экстракционно-фотометрический метод тонкослойной хроматографии.
5. Ионообменная хроматография и ее применение в количественном анализе.
6. (Обменная) удельная ёмкость катионита. Регенерация катионита.

Рекомендуемая литература

1. Kristian G. Analiticheskaya ximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. "Аналитика. Аналитическая химия", – М., "В.Школа", книга II том 2014 г.

Сайты интернета:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Занятие №1. Правила работы и техники безопасности в лаборатории, аналитические реакции катионов I группы калий, натрий, аммоний.

Цель: Выработать практические навыки выполнения качественных реакций анализа смеси катионов I аналитической группы и уметь их применять для решения конкретных задач.

Значимость изучаемой темы: Теоретические знания и практические навыки необходимы для изучения последующих тем:

Методов обнаружения:	Анализ смеси катионов I-III, I-VI аналитических групп Анализ смеси веществ неизвестного состава
Методов определения:	Кислотно-основное титрование Ионный обмен

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Соли, в состав которых входят катионы I аналитической группы, широко используются в медицине, входят в состав многих лекарственных веществ: гидрокарбонат натрия содержится в минеральных водах и применяется в качестве средства, нейтрализующего кислотность желудочного сока, для ингаляций и полосканий: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ (глауберова соль) используется при отравлениях солями бария, свинца и производными бензола, 0,9% раствор хлорида натрия используют в качестве изотонического раствора и как противоядие при отравлении нитратом серебра; хлорид калия – как антиаритмическое средство, бромид калия или бромид натрия – как успокаивающее и снотворное средство, йодид калия или йодид натрия – при лечении ряда заболеваний, например, эндокринной системы. Соли лития применяют в урологической практике и при лечении нарушений обмена веществ. При определении их подлинности используются аналитические реакции на данные катионы, многие из которых являются фармакопейными.

1. Характеристика катионов I аналитической группы и диалектическая связь их свойств с положением соответствующих элементов в периодической системе Д.И.Менделеева.
2. Деление катионов по группам в соответствии с кислотно-основной классификацией
3. Чувствительность реакций
4. Общие, групповые и специфические реагенты
5. Дробный анализ и систематический ход анализа.

Лабораторная работа

Реактивы

1. Растворы солей: нитратов или хлоридов лития, аммония, натрия, калия, гидрофосфата аммония, карбоната натрия
2. Специальные реактивы:
 - насыщенный раствор гексагидростибата калия в насыщенном растворе хлорида калия
 - свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия
 - раствор гексанитрокупрата (II) натрия и свинца
 - реактив Несслера
3. Этанол

4. Формалин – 40%-ный раствор формальдегида в воде
5. 0,1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина
6. Индикаторная бумага – красная лакмусовая
7. Сухие соли лития, аммония, натрия, калия.

ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Большинство применяемых в аналитической химии веществ является в той или иной степени токсичным, поэтому работать с ними следует осторожно с соблюдением общих правил работы в химической лаборатории. Категорически запрещается пробовать анализируемые вещества и реагенты на вкус ! Перед началом работы студенты должны ознакомиться с общими и специальными правилами работы в химической лаборатории, расписаться об этом в журнале инструктажей по технике безопасности и при выполнении работ в лаборатории строго их выполнять.

1. Приступать к выполнению какого либо опыта следует после тщательного ознакомления с его описанием и подготовки необходимой посуды, оборудования и материалов
2. На рабочем столе, кроме вышеизложенного, может находиться только лабораторный журнал для записи результатов работы. Учебное пособие лучше помещать в ящик стола.
3. Работу с летучим, огне-и взрывоопасными веществами, а также выпаривание растворов и прокаливание летучих соединений следует выполнять только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть подняты на высоту, удобную для работы, но не более чем на одну треть.
4. Недопустимо работать с воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, спирт и др.) и хранить их вблизи зажженной горелки.
5. Нагревание их можно производить только на водяной бане. Если горючая жидкость разлилась по столу или по полу, ее тушат сухим песком или одеялом. Никогда не следует задувать пламя.
6. Пробирки с растворами нельзя нагревать в открытом пламени газовой горелки. Их нагревают на водяной бане. Газом пользоваться только в случае необходимости. По окончании работы газ должен быть выключен.
7. Все работы с сероводородом (яд!) выполнять только в вытяжном шкафу при включенной тяге. Отходы от работы с сероводородом выливать в специальную посуду в вытяжном шкафу.
8. Концентрированными растворами кислот и щелочей пользоваться только под тягой. Их остатки выливать в специальную посуду.
9. Отходы от работы с солями ртути, мышьяка (яды») и серебра не выливать в раковину, а сливать в специальную посуду.
10. По завершению работы тщательно вымыть руки.
11. Не оставлять без надзора нагревательные приборы. Строго соблюдать правила работы с электроприборами. Экономно использовать газ, воду и электроэнергию.
12. Соблюдать санитарную культуру, форму спецодежды провизора, иметь при себе салфетку для чистки рабочего места, посуды.

Меры неотложной помощи при несчастных случаях.

При легких термических ожогах обожженное место смазывают глицерином или прикладывают вату, смоченную спиртом. На более сильные ожоги сразу же накладывают вату или марлю, обильно смоченную 3% раствором танина, таким образом обычно удается успокоить боль.

При попадании на кожу или одежду кислот и щелочей необходимо обмыть пораженное место большим количеством воды, затем 3% раствором NaHCO_3 (при попадании кислоты) или 1-2% раствором уксусной кислоты (при попадании щелочи).

При сильных ожогах кислотами и щелочами после обмывания на обожженное место накладывают повязку, смоченную одним из указанных растворов, применяемых при ожогах.

При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза их промывают водой, а затем 3% раствором бикарбоната (если попала кислота) или насыщенным раствором борной кислоты, если попала щелочь. При порезах стеклом удаляют из ранки осколки стекла, обрабатывают раствором йода и перевязывают. Студенты, работающие в лаборатории, должны знать места расположения противопожарных средств и аптечки. После окончания работы привести рабочее место в надлежащий порядок и сдать дежурному.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Группового реагента для данной группы нет. Летучие соли лития, калия и натрия окрашивают пламя газовой горелки.

При выполнении аналитической реакции обращают внимание на:

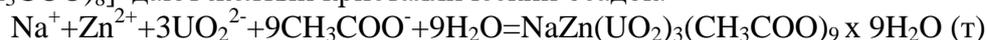
1. наблюдаемый эффект: выпадение осадка, его цвет, характер, выделение газа, окрашивание раствора;
2. условия проведения реакции: кислотность среды, нагревание, добавление органического реагента и т.д.;
3. свойства выделяющих осадков: растворимость их в растворах кислот, щелочей и т.д.;
4. мешающие катионы в условиях обнаружения;
5. чувствительность реакции.

По ходу выполнения работы заполняют лабораторный журнал по форме: стр. 13.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА НАТРИЯ Na^+ ($2s^2 2p^6$)

Микрокристаллоскопическая реакция с цинк уранил ацетатом (фармакопейная).

Ионы натрия в уксуснокислой среде с цинк уранил ацетатом $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ дают желтый кристаллический осадок.

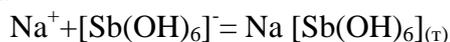


Методика

На предметное стекло помещают каплю раствора соли натрия, выпаривают раствор над пламенем газовой горелки до начала образования белой каемки по краям капли и наносят каплю реагента – цинкуранил ацетата. Через 1-2 мин наблюдают под микроскопом образование кристаллов правильной, тетраэдрической и октаэдрической формы желтого цвета. Зарисовывают форму кристаллов. Проведению реакции мешает Li , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{2+} . Большое количество ионов калия маскируют эту реакцию.

Микрокристаллоскопическая реакция с калия гексагидроксостибатом (V)

Калия гексагидроксостибат (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в нейтральной, слабокислой и слабощелочной среде с катионами натрия дает белый мелкокристаллический осадок с кристаллами характерной формы:



Ионы лития и аммония мешают проведению реакции. Нитрат-ионы замедляют процесс кристаллизации. Реакция малочувствительна и удаётся с большими концентрациями ионов натрия. В сильнокислой среде выделяется белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты. Реакцию проводят на холоду.

Методика

1 каплю соли натрия помещают на предметное стекло, добавляют 1 каплю реактива. Через 2-3 мин после этого наблюдают под микроскопом образование белых кристаллов характерной формы. Зарисовывают форму кристаллов.

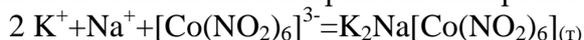
Окрашивание пламени летучими солями натрия (фармакопейная).

Летучие соли натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. Реакция высокочувствительна.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛИЯ K^+ ($3S^2ZP^6$)

1. Реакции с натрия гексанитрокобальтатом (III) (ГНКН) (фармакопейная)

ГНКН- $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с катионами калия в уксуснокислой или нейтральной среде желтый осадок комплексной соли калия и натрия гексанитрокобальтата (III).

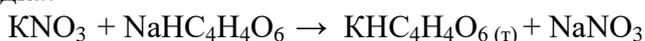


Методика

В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли калия и прибавляют такой же объем ГНКН. Наблюдают выделение желтого микрокристаллического осадка. Катионы аммония образуют такой же осадок, что мешает обнаружению натрия. Мешают катионы Li^+ , NH_4^+ , также образующие желтый осадок.

Реакция с гидротартратом натрия (фармакопейная)

Катионы калия при реакции с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ (или с винной кислотой $H_2C_4H_4O_6$ в присутствии ацетата натрия CH_3COONa) в нейтральной среде образуют малорастворимый в воде гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$, выпадающий в виде белого кристаллического осадка:



Образование осадка ускоряется при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой.

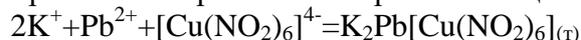
Мешают катионы NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Методика

В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли калия, 2 капли раствора гидротартрата натрия и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время выделяется белый кристаллический осадок.

Микрокристаллоскопическая реакция с натрия и свинца гексанитрокупратом (II) (ГНКНС).

ГНКНС- $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ с катионами калия в нейтральной или уксуснокислой среде образуют кубические кристаллы черного или коричневого цвета.



Реакции мешают катионы Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ .

Методика

На предметное стекло пипеткой или капилляром помещают каплю раствора соли калия, осторожно выпаривают над пламенем горелки до образования белой каемки по краям капли. Стекло охлаждают и рядом помещают каплю реактива. Соединяют обе капли с помощью капилляра. Через 1-2 мин под микроскопом наблюдают образование черных кристаллов кубической формы. Зарисовывают форму кристаллов.

Окрашивание пламени летучими солями калия (фармакопейная)

Летучие соли калия окрашивают пламя газовой горелки в бледно-фиолетовый цвет. Соли натрия маскируют фиолетовую окраску. В этом случае применяют индиговую призму.

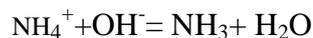
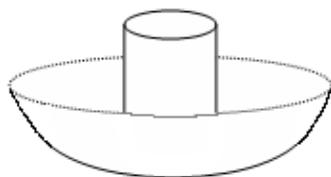
Методика

На кончике нихромовой (платиновой или графитовой) проволочки вносят в пламя газовой горелки кристаллы соли калия. Наблюдают фиолетовое окрашивание пламени.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ АММОНИЯ - NH_4^+

Реакция разложения солей аммония щелочами (фармакопейная).

Выполняется в «газовой камере»



«Газовая камера» состоит из фарфоровой чашки, накрытой стаканчиком с фильтровальной бумагой, смоченной фенолфталеином.

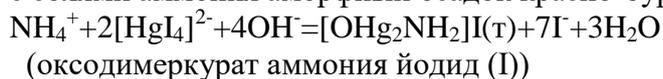
Методика

В фарфоровую чашку помещают 5-6 кап. раствора соли аммония, 7-8 кап. раствора щелочи и накрывают стаканчиком, прикрепив ко дну кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной раствором фенолфталеина – индикаторная бумага через несколько минут краснеет, т.к. выделяющийся при реакции аммиак, растворяясь в воде, образует щелочь (NH_4OH). Вместо фенолфталеиновой можно применять также красную лакмусовую бумагу, которая от аммиака синееет.

Реакция специфична.

Реакция с реактивом Несслера (смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH)

Реактив образует с солями аммония аморфный осадок красно-бурого цвета:



Реакция высокочувствительная. Позволяет открывать малые количества ионов аммония. Проведению реакции мешает присутствие солей тяжелых металлов Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Hg^{2+} (разлагает реактив), образующих осадки с реактивом.

Методика

К 1-2 кап. раствора соли аммония в пробирке или на предметном стекле добавляют 5-6 капель реактива Несслера. Наблюдают выпадение аморфного красно-бурого осадка. В присутствии малых количеств солей аммония появляется только окрашивание раствора в желтый или бурый цвет.

На основании изученных реакций составляют обзорную таблицу реакций катионов I аналитической группы.

Как видно из таблицы, катионы аммония мешают обнаружению катиона калия. Катионы калия не мешают обнаружению катиона аммония, что учитывают, приступая к анализу смеси катионов I аналитической группы.

Протокол № ___

Дата

Тема: Качественный анализ смеси катионов I аналитической группы

1. Внешний вид анализируемого раствора: прозрачный бесцветный раствор
2. Обнаружение отдельных катионов в соответствии с ходом анализа (см. ниже). При этом указывают реагент, условия проведения реакции, наблюдаемый эффект, делают вывод о присутствии или отсутствии катиона. При положительном эффекте записывают соответствующее уравнение реакции в ионном виде.
3. Общий вывод
4. Дата окончания и подпись студента
5. Подпись преподавателя

Обнаружение NH_4^+ дробным методом

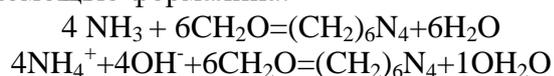
2-3 кап. исследуемого раствора помещают в тигель, обрабатывают 3-5 кап. раствора щелочи и накрывают тигель предметным стеклом, к внутренней поверхности которого прикреплена влажная лакмусовая или фенолфталеиновая индикаторная бумага.

Содержимое тигля слегка нагревают. При наличии ионов аммония происходит изменение окраски индикаторной бумаги.

Удаление ионов аммония

1-ый способ: - термическое разложение солей аммония: 15-20 капель первоначально исследуемого раствора помещают в микротигель и упаривают досуха. Сухой остаток прокаливают в течение 5-10 мин, тигель охлаждают, прибавляют 8-10 капель дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Для проверки полноты удаления ионов аммония чистой пипеткой отбирают 1-2 капли раствора, помещают их на предметное стекло и добавляют реактив Несслера. При появлении красно-бурого окрашивания операцию повторяют до полного удаления ионов аммония.

2-ой способ: - связывание (маскирование) ионов аммония в гексаметилен-тетрамин (уротропин) с помощью формалина:



Методика

К 2-3 кап исследуемого раствора прибавляют равный объем 40% раствора формальдегида и 1 кап раствора фенолфталеина. Затем по каплям добавляют раствора натрия карбоната до появления красной окраски раствора ($\text{pH} > 9$). Нагревают раствор 1-2 мин, охлаждают, подкисляют уксусной кислотой до исчезновения красной окраски. После удаления NH_4^+ из раствора открывают ионы калия и натрия.

Обнаружение K^+

K^+ открывают в отдельной порции исследуемого раствора, пользуясь аналитическими реакциями на ионы K^+ .

Обнаружение Na^+

Na^+ открывают реакцией с калия гексагидроксоостибатом (V) или с цинкуранилацетатом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ



1. Предмет аналитической химии, ее цели и задачи.
2. Дайте определение понятиям: аналитическая реакция, дробный, систематический анализ, макро-полумикроанализ.
3. Сформулируйте принцип аналитической классификации ионов.
4. Назовите групповые реагенты, применяемые в кислотно-основном методе качественного анализа, и перечислите катионы I группы.
5. Какие реагенты и реакции называются специфическими, селективными, групповыми?
6. Напишите уравнения термического разложения сухих солей: аммония нитрата и аммония хлорида
7. Какие соли катионов I аналитической группы применяются в качестве лекарственных веществ?
8. Дайте общую характеристику I аналитической группы катионов.
9. Напишите формулы и назовите реагенты, используемые для обнаружения ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+
10. Напишите уравнения реакций обнаружения иона Na^+ с цинкуранилацетатом и иона K^+ с натрия гексанитрокобальтатом (III). Объясните, почему эти реакции нельзя проводить в сильноокислой и сильнощелочной среде.
11. Можно ли проводить реакцию обнаружения иона натрия с помощью $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в сильноокислой среде? Ответ подтвердите написанием соответствующих уравнений реакций.

12. Перечислите микрокристаллоскопические реакции обнаружения катионов I аналитической группы.
13. Укажите химический состав реактива Несслера и его осадка с ионом аммония.
14. Какие катионы первой группы окрашивают пламя газовой горелки? Укажите окраску пламени.
15. Что собой представляет “контрольный опыт”? Как его проводят?

**Занятие №2. Аналитические реакции катионов II и III групп: Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}
Схема анализа смеси катионов II и III группы. Решение задач на чувствительность аналитической реакции.**

Цель:

Выработать практические навыки выполнения качественных реакций катионов II и III аналитической группы. Решение расчетных задач на чувствительность реакций.

Значимость изучаемой темы.

Теоретические знания и практические навыки необходимы для изучения последующих тем:

Методов обнаружения:

Анализ смеси катионов
I-III аналитических групп
Анализ смеси веществ неизвестного состава

Методов определения:

Гравиметрия
Титриметрические методы осаждения
Комплексиметрия
Кондуктометрическое титрование

Лабораторная работа

Реактивы

Растворы солей:

1. Нитраты ртути, серебра, свинца 0,05 моль/л;
2. Калия дихромата, хромата, (II) хлорида олова свежеприготовленный, натрия или калия хлорида, бромида, йодида.
3. 30%-ый раствор аммония или натрия ацетата;
4. Медные пластинки или монеты

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Групповым реагентом на катионы II аналитической группы является водный раствор 2 моль/л HCl или растворимых хлоридов, образующих малорастворимые в воде соли со всеми тремя катионами. Наиболее растворимым из них является свинца хлорид, вследствие чего он не полностью осаждается с этой группой катионов и частично остается в растворе. Серебра, ртути (I) и свинца нитраты растворимы в воде. Растворимость сульфатов невелика и уменьшается в ряду $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$. Карбонаты и сульфиды плохо растворимы в воде. Серебра и ртути (I) гидроксиды не существуют (только оксиды), а амфотерный свинца гидроксид, в отличие от серебра и ртути (I) оксидов, растворяется в избытке гидроксидов щелочных металлов. Соли закисной ртути неустойчивы и склонны к реакциям диспропорционирования с выделением свободной ртути с образованием соответствующих соединений ртути (II).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА СЕРЕБРА (4d¹⁰) Ag⁺

Внимание! Соли серебра ядовиты! Работать осторожно!

Осаждение катионов серебра растворимыми хлоридами, бромидами, йодидами (реакция с хлоридами – фармакопейная).

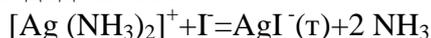
Катионы серебра при взаимодействии с растворимыми хлоридами, бромидами, йодидами образуют осадки – белый творожистый осадок серебра хлорида, светло-желтый осадок серебра бромида и желтый осадок серебра йодида.

Осадок AgCl полностью растворим в концентрированном растворе аммиака; $\text{AgCl(т)} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ из которого при подкислении вновь выделяется:



AgBr (т) – плохо растворим в концентрированном растворе аммиака.

AgI (т) – нерастворим в аммиаке, поэтому выделяется из аммиачного раствора хлорида серебра при добавлении йодида ионов:



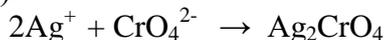
Открытию катионов Ag⁺ реакций с хлорид-ионами мешают катионы Cu²⁺, Au⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Hg²⁺.

Методика

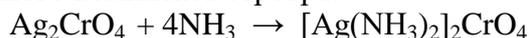
Берут 3 пробирки. В первую помещают 2-3 капли раствора натрия хлорида, во вторую – 2-3 капли натрия бромида, в третью 2-3 капли раствора калия йодида. Во все три пробирки добавляют по 3-5 капель раствора серебра нитрата. Наблюдают выделение осадков. Обращают внимание на их вид и цвет. К осадкам добавляют по 5-10 капель концентрированного раствора аммиака и наблюдают за происходящими явлениями.

Реакция с хромат- или дихромат ионами

Катион серебра с хромат-ионом в нейтральной среде (pH=6,5-7,5) дает осадок серебра хромата кирпично-красного цвета. В аммиачной и сильноокислой среде осадок не образуется (почему?). Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr²⁺, Ba²⁺, Hg²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ и др.).



Осадок растворим в растворах кислот. В концентрированном аммиаке растворяется с образованием аммиачного комплекса серебра:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора серебра нитрата и добавляют 1-2 капли раствора калия хромата. Наблюдают за выделением осадка кирпично-красного цвета. Проверяют растворимость осадка в уксусной кислоте и концентрированном растворе аммиака.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Hg₂²⁺ (5d¹⁰ 6S¹)

Внимание! Все соли ртути ядовиты, требуют осторожного обращения!

Реакция образования каломели

Растворимые хлориды с катионами Hg₂²⁺ дают белый осадок каломели Hg₂Cl₂. Осадок не растворим в разбавленной HNO₃, но растворим в концентрированной HNO₃ и в «царской водке»:



На свету осадок чернеет с выделением тонкодисперсной металлической ртути $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$. Характерна реакция каломели с раствором аммиака, сопровождающаяся потемнением осадка с образованием амино-хлорида ртути (II)

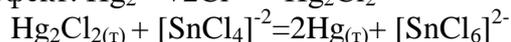


Методика

В пробирку помещают 5 капель раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, добавляют равный объем раствора натрия хлорида. Выделяется белый, преломляющий свет осадок каломели. Осадок делят на 2 части, к одной добавляют конц. HNO_3 – наблюдают растворение осадка; к другой части добавляют раствор аммиака – наблюдают потемнение осадка за счет выделения металлической ртути.

Восстановление Hg_2^{+2} до металлической ртути (II) хлоридом олова.

При действии на раствор соли ртути (I) раствором олова (II) хлорида вначале образуется белый осадок Hg_2Cl_2 , который при стоянии постепенно темнеет вследствие восстановления ионов Hg_2^{+2} до металлической ртути. Ионы ртути (II) мешают определению, т.к. дают аналогичный эффект: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

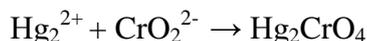


Методика

В пробирку помещают 2 капли раствора ртути (I) нитрата, добавляют 2 капли раствора олова (II) хлорида. Выделяется белый осадок, который постепенно темнеет.

Реакция с хромат-ионами

Катионы Hg_2^{2+} образуют с хромат-ионами CrO_4^{2-} кирпично-красный осадок хромата ртути(I) Hg_2CrO_4 :



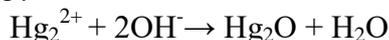
Мешают все катионы, образующие малорастворимые хроматы (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.).

Методика

В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . Выпадает красный осадок хромата ртути(I).

Реакция со щелочами

Щелочи (NaOH , KOH) выделяют из растворов, содержащих катионы Hg_2^{2+} , черный осадок оксида ртути(I) Hg_2O :



Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

Методика

В пробирку вносят 3-4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 2-3 капли раствора NaOH или KOH . Выделяется черный осадок оксида ртути(I).

Восстановление ртути (I) металлической медью.

На очищенную медную пластинку или монету наносят каплю раствора ртути (I) нитрата. Через некоторое время появляется серое пятно амальгамы, которое после удаления раствора и протирания поверхности фильтровальной бумагой становится блестящим:



Соли ртути (II) дают аналогичный эффект.

Реакция с аммиаком.

Ртути (I) нитрат реагирует с раствором аммиака с образованием темного осадка смеси металлической ртути и оксидмеркурия(II) нитрата



Методика

К 2-3 каплям раствора ртути (I) нитрата, помещенным в пробирку, добавляют 5 капель раствора аммиака. Выпадает осадок черного цвета.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА СВИНЦА $\text{Pb}^{2+}(5d^{10}6s^2)$

Реакция с хлорид-ионами

Катионы Pb^{2+} при $pH < 7$ образуют с хлорид-ионами белый осадок хлорида свинца:

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2(т)$$

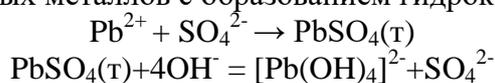
Хлорид свинца хорошо растворим в воде, особенно при нагревании, поэтому катионы Pb^{2+} осаждаются хлорид-ионами неполностью. При охлаждении горячего раствора хлорида свинца, в котором осадок полностью растворяется, из него вновь выпадает кристаллический хлорид свинца.

Методика

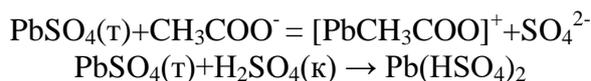
В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата свинца, прибавляют 3-4 капли раствора хлорида натрия. Выпадает белый осадок хлорида свинца. Приливают 1-2 мл воды и нагревают до растворения осадка. При охлаждении раствора наблюдают выпадение хлорида свинца в форме игл.

Реакция с сульфат-ионами

Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают катион свинца в виде белого осадка сульфата свинца. Осадок сульфата свинца растворяется при нагревании в растворах гидроксидов щелочных металлов с образованием гидроксокомплексов:



Сульфат свинца также растворяется в 30%ом растворе аммония ацетата и конц. серной кислоте:



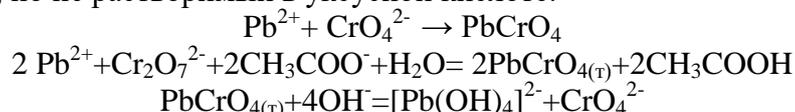
Открытию катиона свинца в виде сульфата свинца мешают катионы, образующие малорастворимые сульфаты (Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} и др.).

Методика

В пробирку помещают 5 капель раствора свинца нитрата, добавляют равный объем раствора натрия или калия сульфата, выпадает белый осадок. Разделяют осадок на 2 части. К одной добавляют натрия или калия гидроксид, к другой – 30%-ный раствор аммония ацетата. Осадок в обоих случаях растворяется.

Реакция с хромат- или дихромат-ионами

Катионы свинца с хроматом или дихроматом калия в уксуснокислой среде образуют желтый кристаллический осадок $PbCrO_4$, растворимый в гидроксидах щелочных металлов, но не растворимый в уксусной кислоте:



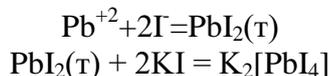
Мешают катионы, образующие нерастворимые хроматы (Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}).

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли соли свинца, 2-3 капли натрия ацетата и 2-3 капли калия хромата или дихромата. Выпадает желтый кристаллический осадок. Проверяют его растворимость в уксусной кислоте и натрия гидроксиде.

Реакция с йодид-ионами (реакция «золотого дождя», фармакопейная)

Йодид-ион образует с катионами свинца кристаллический осадок желтого цвета, растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного иона. Реакция специфична.

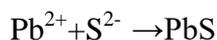


Методика

В пробирку отбирают 3-5 капель раствора нитрата свинца, добавляют 3 капли раствора калия йодида. Выпадает осадок желтого цвета. Прибавляют несколько капель воды, уксусной кислоты и нагревают. Осадок растворяется. Быстро охлаждают пробирку под струей водопроводной воды. Вновь выделяется осадок в виде блестящих золотистых кристаллов.

Реакция с сульфид-ионами (фармакопейная).

Катионы свинца при реакции с сульфид-ионами S^{2-} образуют черный осадок сульфида свинца PbS :



Осадок растворяется в азотной кислоте.

Методика

В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли свинца(II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия Na_2S или сероводородной воды. Выпадает черный осадок сульфида свинца PbS .

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

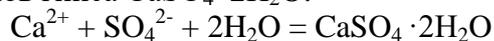
Внимание! Растворимые соли бария и стронция ядовитые и требуют осторожного обращения!

Групповым реагентом на катионы III группы является водный раствор 1 моль/л серной кислоты или растворимых сульфатов, дающие с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} малорастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах осадки белого цвета. Растворимость сульфатов увеличивается в ряду $BaSO_4$ - $SrSO_4$ – $CaSO_4$, вследствие чего кальций сульфат не полностью осаждается групповым реагентом и частично остается в растворе. Для достижения полноты осаждения $CaSO_4$ в водный раствор добавляют этанол, т.к. в его присутствии растворимость кальция сульфата уменьшается. Кальция, стронция, бария хлориды, нитраты и гидроксиды растворимы в воде, фосфаты мало растворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах. В отличие от сульфатов III группы карбонаты легко растворимы в уксусной кислоте, что используется в систематическом анализе смеси катионов I-VI аналитических групп.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Ca^{2+} ($3s^2 3p^6$)

Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой

Катион кальция осаждается серной кислотой из концентрированного раствора в виде характерных кристаллов гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:



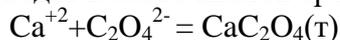
Методика

1 каплю раствора соли кальция помещают на предметное стекло, прибавляют каплю раствора серной кислоты и слегка упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Рассматривают под микроскопом игольчатые кристаллы в виде пучков или звездочек и зарисовывают. Кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ растворяются в насыщенном растворе аммония сульфата.

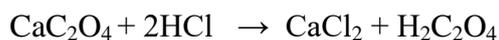
Эта реакция позволяет отделить ионы Ca^{2+} от Sr^{2+} и Ba^{2+} .

Реакция с аммония оксалатом (фармакопейная).

С аммония оксалатом ион кальция образует белый кристаллический осадок, не растворимый в уксусной кислоте. Ионы бария, магния и стронция мешают протеканию реакции (см. таб.3). Реакцию проводят в слабо кислой среде $pH=6-6,5$



Осадок CaC_2O_4 не растворим в растворе NH_3 , но растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием $H_2C_2O_4$ кислоты, например:

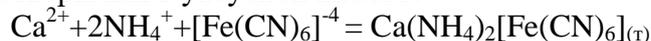


Методика

В пробирку помещают 3 капли раствора соли кальция, добавляют каплю раствора уксусной кислоты, после чего приливают 3 капли раствора аммония оксалат. Наблюдают выпадение белого кристаллического осадка.

Реакция с калия гексацианоферритом

Ионы кальция при нагревании до кипения в присутствии солей аммония с калия гексацианоферритом образуют белый кристаллический осадок аммония и кальция гексацианоферрита, не растворимый в уксусной кислоте:



Реакцию используют для дробного открытия кальция и отделения от стронция и бария.

Методика

К 2 каплям раствора соли кальция добавляют 2 капли насыщенного раствора аммония хлорида и нагревают до кипения. По каплям добавляют свежеприготовленный раствор калия гексацианоферрита, выпадает белый кристаллический осадок.

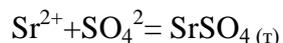
Окрашивание пламени (фармакопейная)

Летучие соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА СТРОНЦИЯ $\text{Sr}^{2+}(4s^24p^6)$

Реакция с «гипсовой водой»

Разбавленная серная кислота и растворимые сульфаты выделяют белый осадок стронция сульфата:



При добавлении «гипсовой воды» (насыщенный раствор кальция сульфата) осадок образуется лишь при нагревании, а без нагрева скорость образования осадка замедляется. Ионы бария мешают определению стронция.

Методика

В пробирку помещают 4 капли раствора соли стронция. Добавляют 5-6 капель «гипсовой воды» нагревают на водяной бане и оставляют стоять на 10-15 мин. Появляется белый микрокристаллический осадок.

Окрашивание пламени.

Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА БАРИЯ $\text{Ba}^{2+}(5s^25p^6)$

Реакция с сульфат-ионами (фармакопейная)

Ион бария образует с сульфат-ионами белый мелкокристаллический осадок бария сульфата, не растворимый в кислотах и щелочах, но заметно растворимый в концентрированной серной кислоте:

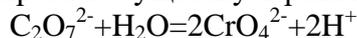


Методика

К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют по каплям раствор серной кислоты или натрия сульфата. Выделяется белый мелкокристаллический осадок BaSO_4 .

Реакция с дихромат-ионами

В водном растворе калия дихромата существует равновесие:



В присутствии иона бария выпадает осадок желтого цвета BaCrO_4 , поскольку $\text{ПРBaCrO}_4 < \text{ПРBaCr}_2\text{O}_7$. Добавление ацетат-иона сдвигает равновесие вправо и способствует полноте выделения осадка хромата бария:



Осадок не растворим в уксусной кислоте. Соли стронция и кальция не мешают, однако, Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и другие катионы, дающие осадки хроматов, мешают обнаружению бария.

Методика

В пробирку отбирают 5 капель раствора бария хлорида, добавляют 5 капель раствора калия дихромата и 4-5 капель раствора натрия ацетата. Наблюдают выпадение желтого кристаллического осадка.

Окрашивание пламени (фармакопейная).

Летучие соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ



1. Перечислите катионы, входящие в состав III аналитической группы, к каким группам периодической системы они относятся?
2. Дайте общую характеристику катионов и соединений III аналитической группы.
3. Определение и параметры чувствительности аналитических реакций и их взаимосвязь.
4. Какие ионы находятся в равновесии в водном растворе дихромата калия? Напишите уравнение этой реакции.
5. Назовите наиболее широко применяемые в медицине и фармации лекарственные вещества, содержащие катионы III аналитической группы.
6. Напишите уравнение реакции обнаружения ионов бария в виде хроматов. Почему при выполнении реакции в раствор добавляют натрия ацетат?
7. Напишите уравнение реакции растворения сульфата кальция в сульфате аммония.
8. Назовите реакции обнаружения ионов кальция и напишите их уравнения. Укажите свойства образующихся осадков.
9. В какой цвет летучие соли катионов III аналитической группы окрашивают пламя?
10. Объясните, почему катион свинца одновременно попадает во II и III аналитическую группу?
11. Перечислите катионы, входящие в состав II хлоридной группы и физиологические свойства их солей.
12. Дайте общую характеристику катионам II группы.
13. Чем характеризуется чувствительность аналитической реакции? Что такое предел обнаружения, предельное разбавление, предельная концентрация?
14. Перечислите аналитические реакции иона свинца и напишите их уравнение. Какая реакция называется реакцией «золотого дождя»?
15. Хлорид какого катиона хорошо растворяется в горячей воде?
16. Какие катионы II группы образуют комплексные соединения? Напишите их формулу.
17. Напишите уравнение реакции растворения серебра хлорида в аммиаке.
18. Напишите уравнение реакций взаимодействия закисной ртути хлорида с аммиаком.

**Занятие №3. Аналитические реакции катионов IV группы : Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} .
Схема анализа смеси катионов IV группы. Решение задач на ионную силу и на ПР.**

Цель: Выработать практические навыки выполнения реакций IV аналитической группы катионов и уметь применять их для решения конкретных задач.

Значимость изучаемой темы.

Теоретические знания и практические навыки необходимы для изучения:

Последующих тем: Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп

Методов обнаружения: Анализ смеси веществ неизвестного состава

Методов определения: Гравиметрия
Комплексыметрия
Редоксиметрия

Лабораторная работа

Реактивы.

1. Растворы солей:

- нитратов алюминия, хрома (III), цинка, кобальта, сульфида аммония, гидрокарбоната натрия, гексацианоферрита калия;

- магнезиальная смесь (смесь растворов магния и аммония хлоридов в аммиаке);

- 6%-ый раствор пероксида водорода;

2. Серная кислота разведения 1:4

3. Органические реагенты и растворители:

- насыщенный раствор ализарина в 50%-ном этиловом спирте, 0,1%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе;

- амиловый спирт, диэтиловый эфир или их смесь.

4. Кристаллический натрия гидрокарбонат

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺)

В эту группу так же входят катионы мышьяка As (III), As (V) и олова Sn (II), Sn (IV).

Групповой реагент – избыток 2 моль/л раствора NaOH в присутствии H₂O₂.

Общая характеристика группы. Нитраты, хлориды, сульфаты алюминия, хрома, цинка растворимы в воде. Водные растворы солей всех катионов, кроме хрома (III), бесцветны. Растворы солей хрома (III) окрашены в сине-фиолетовый цвет.

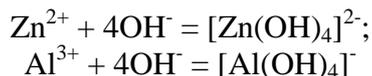
Карбонаты и фосфаты катионов IV группы малорастворимы в воде.

Гидроксиды катионов IV представляют собой амфотерные малорастворимые соединения, легко растворимые в растворах сильных минеральных кислот и щелочей. При растворении в щелочах образуются гидроксокомплексы состава: [Al(OH)₄]⁻, [Al(OH)₆]³⁻, [Cr(OH)₆]³⁻, [Zn(OH)₄]²⁻.

В растворе аммиака гидроксиды катионов IV группы не растворяются, кроме цинка гидроксида, который при растворении образует комплекс состава [Zn(NH₃)₄]²⁺.

Действие группового реагента.

При действии реагента (избыток 2 моль/л раствора NaOH в присутствии H₂O₂) на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, наряду с образованием гидроксокомплексов



происходит одновременное окисление водородом пероксида хрома (III) до высшей степени окисления с образованием соответственно хромата CrO₄²⁻ аниона (см. табл.5)



Методика

В 3 пробирки помещают по несколько капель раствора солей алюминия (III), хрома (III), цинка. В каждую пробирку осторожно добавляют раствор гидроксида натрия, наблюдая за образованием белых аморфных осадков Al(OH)₃ и Zn(OH)₂, Cr(OH)₃ – серо-зеленого или сине-фиолетового цвета. При последующем добавлении избытка гидроксида

натрия осадки растворяются, образуя при растворении гидроксидов алюминия, цинка бесцветные растворы, а при растворении гидроксида хрома (III) – зеленый раствор (цвет гидроксокомплекса хрома (III)).

При добавлении к зеленому раствору соли хромата нескольких капель раствора пероксида водорода и нагревании на водяной бане в течение 5-7 мин, окраска переходит в желтую (цвет хромата-иона). Аналогичный эффект получают и при добавлении избытка гидроксида натрия к раствору соли хрома (III), в который заранее был добавлен пероксид водорода.

Изучают также действие раствора аммиака на соли алюминия, цинка, хрома (III) при недостатке и избытке реагента.

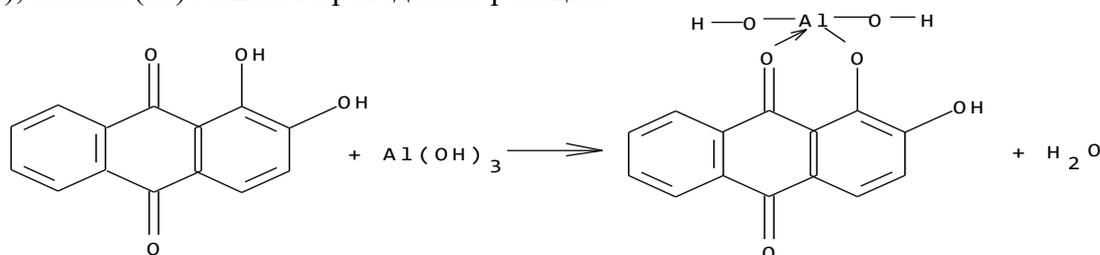
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА $Al^{3+}(2s^2p^6)$

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком.

(см. действие группового реагента)

Реакция с ализарином – 1,2-диоксиантрахиноном.

Ализарин и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с катионами алюминия малорастворимые соединения ярко-красного цвета, называемые алюминиевым лаком, устойчивые к действию разбавленной уксусной кислоты. Катионы хрома, цинка, олова (II), железа (III) мешают проведению реакции.



Ион алюминия в слабощелочной среде образует с ализарином внутрикомплексное соединение в котором алюминий четырехвалентен. Реакцию напишите самостоятельно.

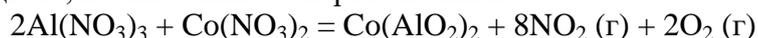
Реакцию выполняют капельным методом.

Методика

На фильтровальную бумагу при помощи капилляра наносят 1-2 кап раствора соли алюминия. Затем держат бумагу 1-2 мин над склянкой с концентрированным раствором аммиака, при этом образуется алюминия гидроксид. На полученное влажное пятно капилляром наносят каплю раствора ализарина и снова держат над парами аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет. Бумагу подсушивают, смачивают 2 моль/л уксусной кислотой и высушивают над пламенем горелки. Пятно окрашивается в розово-красный цвет.

Реакция с нитратом кобальта (III) (фармакопейная).

Нитрат кобальта при прокаливании с солями алюминия образует алюминат кобальта (III) синего цвета, называемый «тенаровой синью»:



Методика

На полоску фильтровальной бумаги помещают последовательно по 1-2 капли растворов солей алюминия и $Co(NO_3)_2$. Бумагу подсушивают и осторожно сжигают, фиксируют окраску пепла, вызванную образованием кобальта алюмината $Co(AlO_2)_2$.

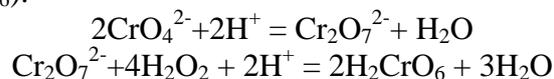
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА $Cr^{3+}(\dots 3p^6 3d^3)$

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Реакция окисления хрома (III) до хромат-иона (см. реакцию с групповым реагентом).

Реакция образования надхромовой кислоты.

При действии водорода пероксида на хромат-ион в серно-кислой среде образуется надхромовая кислота (H_2CrO_6).



Надхромовая кислота неустойчива в водных растворах. Ее устойчивость значительно повышается в среде некоторых органических растворителей. Реакция специфична и ее можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.

Методика

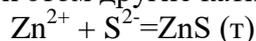
Полученный в предыдущем опыте желтый раствор хромата кипятят, охлаждают под струей холодной воды, добавляют 5 капель водорода пероксида. 0,5мл смеси амилового спирта и эфира, тщательно перемешивают и прибавляют по каплям серную кислоту разведения 1:4. Органический слой окрашивается в интенсивно-синий цвет.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Zn^{2+} (...3p⁶3d¹⁰)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Реакция с аммония сульфидом (фармакопейная).

В нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде ($2 \leq \text{pH} \leq 9$) ион цинка при действии аммония сульфида дает белый осадок цинка сульфида (ZnS). Обычно реакцию проводят в уксуснокислой среде, при этом другие катионы не мешают.



Методика

К 2-3 каплям раствора соли цинка добавляют 1-2 капли свежеприготовленного раствора аммония сульфида. Выпадает белый осадок.

Реакция образования «зелени Ринмана».

Азотнокислые соли цинка и кобальта реагируют друг с другом в твердой фазе при нагревании с образованием соединения зеленого цвета – «зелени Ринмана», которое представляет собой цинкат кобальта CoZnO_2 :



Реакция специфична.

Методика

К 5 каплям нитрата цинка прибавляют 5 капель нитрата кобальта. Раствор перемешивают, нагревают до кипения и кипятят в течение 1 мин. Горячим раствором смачивают фильтровальную бумагу, высушивают ее над пламенем горелки, затем озоляют. Зеленая зола указывает на присутствие катионов цинка.

Реакция с калием гексацианоферритом (фармакопейная).

Гексацианоферрит калия в нейтральном или уксуснокислом растворе образует с катионами цинка белый осадок двойной соли:



Ионы железа (II, III) и другие катионы, образующие осадки с реактивом, мешают выполнению реакции.

Методика

К 5-10 каплям раствора соли цинка прибавляют 5-6 капель реагента и нагревают до кипения. Образуется белый осадок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

-  Назовите групповой реагент и перечислите катионы, входящие в IV группу.
- Укажите цвет гидроксидов катионов IV группы.
- В чем растворяются гидроксиды IV группы и какие соединения образуются при этом? Напишите соответствующие уравнения реакций.
- Какой катион IV группы образует с аммиаком комплексный ион? Напишите его формулу.
- Перечислите ионы IV группы, проявляющие окислительно-восстановительные свойства. Как действует групповой реагент на эти ионы?
- Напишите уравнение реакции окисления хрома (III) водородом пероксидом в щелочной среде.
- Какой из катионов IV группы окрашен?
- Какую специфическую реакцию используют для обнаружения хрома (III)?
- Каков цвет хромат-дихромат-ионов? Напишите уравнение реакции их взаимного перехода.
- Для обнаружения какого иона IV группы используют органический реагент ализарин?
- Почему образование кислоты надхромовой для обнаружения хрома (III) проводят в присутствии амилового спирта?
- Какие реакции протекают в щелочном растворе, содержащем катионы IV группы при нагревании после добавления водорода пероксида? Изменяется ли при этом внешний вид раствора?

Занятие №4. Аналитические реакции катионов V и VI группы: Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mg^{2+} , Fe^{+2} , Fe^{3+} . Схема анализа смеси катионов V и VI группы.

Цель:

Выработать практические навыки выполнения качественных реакций V группы.

Значимость изучаемой темы.

Теоретические знания и практические навыки необходимы для изучения последующих тем:

Анализ смеси катионов V-VI, I-VI аналитических групп
Методов обнаружения: Анализ смеси веществ неизвестного состава
Методов определения: Гравиметрия
Перманганатометрия
Комплексиметрия
Кондуктометрия
Фотометрия

Лабораторная работа

Реактивы.

1. Растворы солей:

- Ацетата натрия, хлорида аммония, калия или аммония тиоционата, калия йодида, сульфида натрия или аммония $\text{C}=1$ моль/л;
- Свежеприготовленные насыщенные растворы натрия тиосульфата, натрия хлорида, раствор натрия гидрофосфата, калия гексацианоферрита и калия гексацианоферрата $\text{C}=1$ моль/л.;
- Никеля, кобальта (II), меди, кадмия, ртути (II);
- Тиоционата аммония, сульфида натрия;
- Свежеприготовленный раствор хлорида олова (II);
- Насыщенные растворы тиосульфата натрия, гидрофосфата натрия.

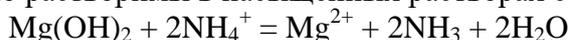
2. Растворы кислот и оснований:
 - Серная кислота 1:3, соляная кислота 1:1, уксусная кислота 1:1;
 - Свежеприготовленная сероводородная вода.
3. Кристаллические: тиомочевина, висмутат натрия, соли аммония (хлорид или нитрат).
4. Органические реагенты и растворители:
 - 1% раствор 1-нитрозо-2-нафтол в уксусной кислоте
 - насыщенный раствор калия или аммония тиоционата в ацетоне
 - изоамиловый или амиловый спирт
 - 1% раствор диметилгликосима в этиловом спирте
5. Полоска фильтровальной бумаги 5 x 5 см, пропитанная раствором гексацианоферрита калия.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Общая характеристика группы

Нитраты, хлориды, сульфаты магния, марганца, железа (II) и железа (III) растворимы в воде. Разбавленные растворы солей железа (III) слегка окрашены в желто-бурый цвет, растворы солей остальных катионов – практически бесцветны. Соли висмута сильно гидролизуются в водных растворах с выделением малорастворимых основных солей, поэтому в лабораторной практике применяют их подкисленные растворы. Реакции гидролиза соединений сурьмы и висмута используются для их обнаружения в водных растворах. Для висмута (III) характерно образование в концентрированных растворах соляной кислоты комплексных анионов состава: $[\text{BiCl}_6]^{3-}$.

Карбонаты и фосфаты катионов V группы малорастворимы в воде. Гидроксиды катионов V аналитической группы обладают основными свойствами и нерастворимы в растворах щелочей, аммиака, но легко растворяются в растворах сильных минеральных кислот (азотной, соляной, серной). Осадки магния, марганца гидроксидов достаточно хорошо, а железа (II) заметно растворимы в насыщенных растворах солей аммония.



Катионы V группы (за исключением магния) вступают в окислительно-восстановительные реакции; некоторые из них используются для обнаружения указанных катионов. Например, реакция окисления Mn^{2+} до MnO_4^- под действием NaBiO_3 в азотнокислой среде – для обнаружения марганца (II). Водорода пероксид в щелочной среде окисляет марганец (II), железо (II) до высших степеней окисления.

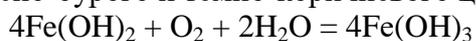
Другим характерным свойством катионов V группы является их способность к комплексообразованию с неорганическими лигандами (Cl, F, NCS и др.) и органическими лигандами с образованием комплексных соединений.

Действие группового реагента

2 моль/л раствор натрия гидроксида и 25%-ый раствор аммиака осаждают из растворов солей катионов V группы малорастворимые гидроксиды магния, марганца, висмута (III), железа (II) окрашены в белый цвет, железа (III) – в красно-бурый цвет (см. табл.6). Гидроксид висмута (III) при нагревании желтеет, переходя в оксогидроксид висмута (III):

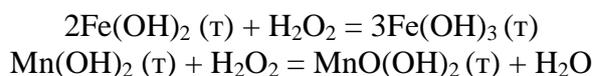


Марганца (II) и железа (II) гидроксиды постепенно буреют при стоянии вследствие окисления кислородом воздуха до гидроксида железа (III), и гидроксида марганца (IV) – осадков красно-бурого и темно-коричневого цвета:



Действие группового реагента в присутствии пероксида водорода

При использовании группового реагента в присутствии пероксида водорода осаждение гидроксидов катионов V группы сопровождается количественным окислением железа (II), марганца (II), в результате чего в осадок выпадают гидроксиды этих элементов в высших степенях окисления:



Осадки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ растворимы в насыщенном растворе аммония хлорида. Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в отличие от $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не растворим в разбавленных сильных кислотах. Это различие в свойствах гидроксидов используется в систематическом ходе анализа смеси катионов V аналитической группы по кислотно-основному методу.

Методика

А) В 5 пробирок помещают по несколько капель растворов солей магния, марганца (II), железа (III), висмута (III), железа (II), добавляют по 3-4 капли воды и по каплям раствор натрия гидроксида до выделения осадка. Обращают внимание на цвет осадков. Осадки отделяют от раствора центрифугированием и проверяют растворимость в азотной кислоте и в концентрированном растворе аммиака.

Осадки магния и марганца (II) гидроксидов дополнительно проверяют на растворимость в насыщенном растворе аммония хлорида.

Б) К осадкам железа (II) и марганца (II) гидроксидов добавляют по 2-3 капли разбавленного раствора гидроксида натрия и пероксида водорода. Наблюдают за изменением цвета осадков. Проверяют растворимость полученного черно-бурого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в насыщенном растворе хлорида аммония и разбавленной азотной кислоте.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Mg^{2+} (...2s²2p⁶)

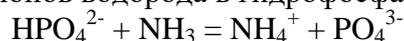
Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента, общую характеристику группы).

Микрокристаллическая реакция с гидрофосфатом натрия (фармакопейная).

Гидрофосфат натрия в присутствии солей аммония и аммиака (аммиачный буфер) образуют с катионами магния белый кристаллический осадок магния и фосфата аммония:



Соли аммония добавляют для предотвращения выпадения осадка гидроксида магния, аммиак – для связывания ионов водорода в гидрофосфат-ионе HPO_4^{2-}



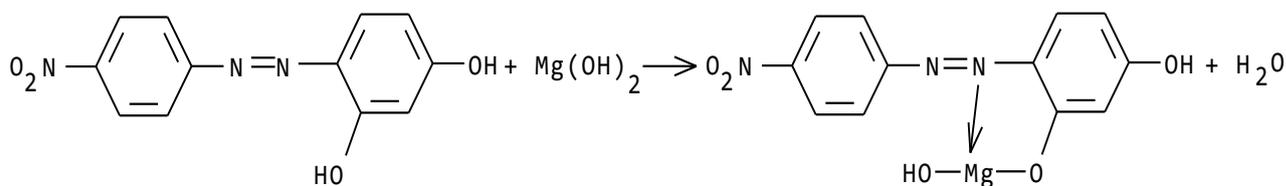
Без добавления аммиака выпадает аморфный осадок MgHPO_4 . Осадок NH_4MgPO_4 растворяется в сильных кислотах, а также в уксусной кислоте. Катионы всех аналитических групп (кроме первой) мешают протеканию данной реакции (Ni^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).

Методика

В пробирку помещают каплю раствора соли магния, добавляют по каплям раствор аммония хлорида и натрия гидрофосфата, после чего – каплю раствора аммиака. Наблюдают помутнение раствора. Каплю содержимого пробирки помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом.

Реакция с магнезоном I (4-азо(4-нитрофенил) 1,3-диоксибензолом).

Магнезон I образует в щелочной среде (pH>10) с гидроксидом магния адсорбционное соединение синего цвета (сам магнезон I) в щелочной среде имеет красную окраску) (уравнение реакции см.с.216 учебника 2):



Соли аммония и катионы, образующие гидроксиды, мешают проведению этой реакции.
Мешают многие катионы Cd^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Методика

На предметное стекло помещают каплю раствора соли магния и добавляют каплю раствора реактива. Наблюдают выделение синего осадка. При малых концентрациях ионов магния возникает только синее окрашивание раствора.

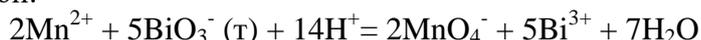
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Mn^{2+} (...3p⁶3d⁵)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента и характеристику группы).

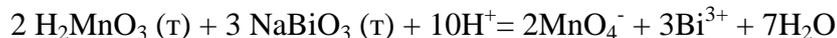
Реакция окисления марганца (II) пероксидом водорода в щелочной среде (см. действие пероксида водорода на катионы V группы).

Реакция окисления катиона марганца (II) в перманганат-ион.

Катионы марганца (II) в кислой среде легко окисляются под действием висмутата натрия в перманганат-ион:



Реакция специфична и используется для дробного открытия иона марганца (II) в растворе. Определение необходимо проводить в отсутствие хлорид-ионов (почему?). Избыток натрия висмутата маскирует окраску перманганат-иона. Аналогично ведет себя по отношению к натрию висмутату свежесосажденный осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (или H_2MnO_3):



Методика

В пробирку помещают 5 капель концентрированной азотной кислоты, при помощи стеклянной лопаточки вносят несколько крупинок висмутата натрия (избегая большого количества) и перемешивают содержимое. К полученной смеси добавляют 1 каплю раствора сульфата марганца (II) или нитрата и небольшое количество осадка H_2MnO_3 . Наблюдают появление малиново-фиолетовой окраски, характерной для перманганат-ионов. В сомнительных случаях смесь центрифугируют.

Реакция с щавелевой кислотой.

При действии щавелевой кислоты на осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$, образовавшийся при взаимодействии солей марганца с водородом пероксида в щелочной среде, (см. действие группового реагента), образуется комплексный ион $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ розового цвета

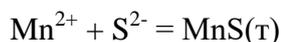


Методика

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли марганца, прибавляют по каплям раствор щелочи. К выпавшему осадку $\text{Mn}(\text{OH})_2$ добавляют 3-4 капли раствора водорода пероксида, перемешивают, центрифугируют и к осадку черно-коричневого цвета $\text{MnO}(\text{OH})_2$ по каплям добавляют раствор щавелевой кислоты.

Реакция с сульфидом аммония.

При действии сульфида аммония катионы Mn^{2+} осаждаются в виде MnS телесного цвета:



MnS растворим в разбавленных минеральных кислотах.

Методика

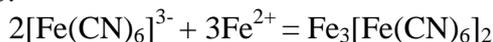
В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли марганца (II), прибавляют 1-2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Наблюдают образование осадка и изучают действие на него CH_3COOH .

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (II) Fe^{2+} (...3p⁶3d⁶)

Реакции с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента, общую характеристику группы).

Реакция с гексацианоферратом калия (фармакопейная).

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с катионами железа (II) в кислой среде дает темно-синий осадок, называемой турбулевой синью.



Оптимальное значение pH проведения реакции 2-3.

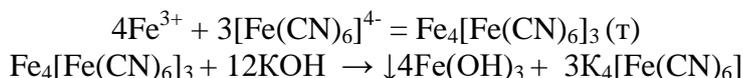
Методика

В пробирку добавляют 2-3 капли раствора (свежего, почему?) железа (II) сульфата, добавляют 4-5 капель дистиллированной воды, 1-2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрата калия. Наблюдают выделение осадка синего цвета турбулевой сини.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (III) Fe^{3+} (...3p⁶3d⁵)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Реакция с гексацианоферритом калия (фармакопейная). $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионами железа (III) в кислых растворах осадок берлинской лазури темно-синего цвета:



Реакции проводят при pH=2-3. Протеканию реакции мешают окислители и восстановители (почему?)

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли свежего (почему?) раствора сульфата железа (III), добавляют 2-3 капли дистиллированной воды, 2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрита. Образуется осадок темно-синего цвета.

Реакция с растворимыми тиоцианатами (фармакопейная).

Тиоцианат-ион с катионами железа (III) образует в кислой среде (pH=3) комплексный ион кроваво-красного цвета. В зависимости от концентрации в растворе могут образоваться комплексные ионы различного состава: $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$ и т.д. до $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ (в формулах не указаны молекулы воды, входящие в состав комплексов). Железо (II) не мешает протеканию реакции. Окислители и восстановители, соли ртути (II) мешают протеканию реакции (почему?).



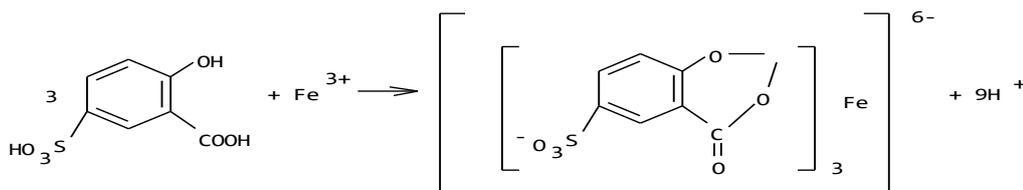
Методика

В пробирку помещают 2-3 капли соли железа (III), добавляют 4 капли дистиллированной воды и 2-3 капли раствора аммония или тиоцианата калия. Наблюдают появление кроваво-красной окраски раствора.

Реакция с сульфосалициловой кислотой (фармакопейная).

Сульфосалициловая кислота с железа (III) в зависимости от pH среды образует комплексы различного состава и окраски. Наиболее устойчивым из них является желтый

трисульфосалицилат-анион, который образуется при pH=9-11,5 и соответствует, по-видимому, составу 1:3 (уравнение химической реакции см.с.225 учебника-2).



Методика

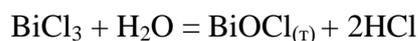
К 5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и 0,5мл концентрированного раствора аммиака. Раствор окрашивается в желтый цвет. При проведении реакции в солянокислой среде (добавляют 1мл HCl 1:1) раствор окрашивается в красный цвет (образуется моносалицилат-катион).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА ВИСМУТА (III) Bi^{3+} (...5d¹⁰6s²)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Реакция гидролиза

Продукт гидролиза BiOCl белого цвета не растворим в винной кислоте и растворах ее солей.



Реакция с йодидом калия (фармакопейная). Йодид калия из концентрированных подкисленных растворов солей висмута (III) выделяет черный осадок висмута (III) йодида BiI_3 .

В избытке реактива осадок растворяется, образуя оранжевый раствор тетраiodовисмутата калия (III) $\text{K[BiI}_4]$. При разбавлении водой сначала выделяется черный осадок: BiI_3 , затем начинается гидролиз и выделяется оранжевый осадок:



Fe^{3+} , Cu^{2+} мешают определению, так как выделяют свободный йод из йодида калия.

Методика

В пробирку вносят 5 капель раствора соли висмута (III), добавляя по каплям раствор йодида калия до выделения черного осадка. Наблюдают растворение осадка в избытке реактива с образованием оранжевого окрашивания (почему?). Содержимое пробирки разбавляют водой и нагревают. Наблюдают за выделением оранжевого окрашивания.

Реакция восстановления катионов висмута до металлического висмута.

Олово (II) в щелочной среде восстанавливает соли висмута (III) до металлического висмута:

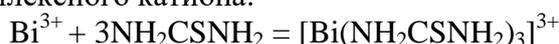


Методика

К 3 каплям раствора олова (II) хлорида прибавляют избыток гидроксида натрия до растворения первоначально выпавшего осадка. К полученному щелочному раствору добавляют 2 капли висмута. Наблюдают выделение черного осадка.

Реакция с тиомочевинной (тиокарбамидом)

Соли висмута (III) с тиомочевинной в кислой среде дают желтую окраску вследствие образования комплексного катиона:



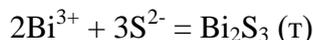
Fe^{3+} , Hg_2^{2+} мешают проведению реакции. Небольшое количество Cu^{2+} не мешает обнаружению висмута (III).

Методика

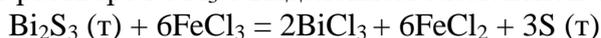
На предметное стекло помещают каплю раствора соли висмута (III), вносят в нее кристаллик тиомочевины. Проявляется желтая окраска.

Реакция с сульфидом натрия (фармакопейная).

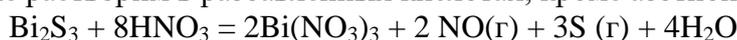
Сульфид натрия или аммония в кислой среде дает с солями висмута (III) коричнево-черный осадок Bi_2S_3 :



Осадок растворим в растворе FeCl_3 с выделением элементарной серы:



Осадок Bi_2S_3 не растворим в разбавленных кислотах, кроме азотной кислоты:



Методика

В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли висмута (III) и 1-2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S . Наблюдают образование осадка.

На основании изученных реакций составляют сводную таблицу основных аналитических реакций катионов V аналитической группы (см. табл.6).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Нитраты, хлориды, сульфаты катионов VI группы растворимы в воде. Растворы солей кобальта (II) окрашены в розовый, никеля (II) – в зеленый, меди (II) – в голубой цвет. Водные растворы солей кадмия и ртути (II) бесцветны. Карбонаты, фосфаты, сульфиды катионов VI группы малорастворимы в воде.

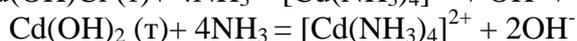
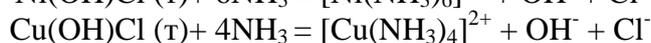
Гидроксиды или основные соли катионов VI группы осаждаются растворами щелочей и аммиака (кроме ртути (II), при действии щелочи на растворы солей ртути (II) образуется осадок оксида ртути HgO , а при действии аммиака – осадок HgNH_2NO_3 . Осадки не растворяются в избытке щелочей, но растворяются в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексных соединений состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Сильные окислители (хлор, бром, перманганат калия, висмутат натрия, пероксид водорода в щелочной среде) окисляют кобальт (II) до кобальта (III). Другие катионы VI группы устойчивы к действию окислителей. Восстановители переводят медь (II), ртуть (II) в низшие степени окисления: йодид калия восстанавливает медь (II) до меди (I). Металлическая медь восстанавливает ртуть (II) до металлической ртути. Последняя реакция используется для обнаружения ртути (II) дробным методом на фоне других катионов.

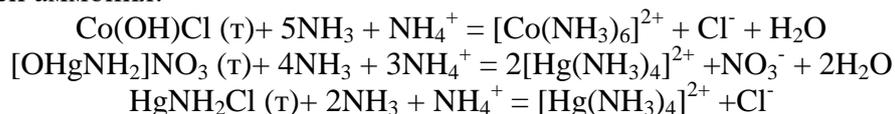
Действие группового реагента

25%-ный раствора аммиака осаждает из растворов хлоридов катионов кобальта, никеля, меди в виде окрашенных основных солей: CoOHCl – голубого цвета, переходящего при нагревании в розовый гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ – голубовато-зеленого цвета; $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ – светло-зеленого цвета. Ртуть(II) выделяется в виде белого осадка HgNH_2Cl . Из раствора ртути (II) нитрата выделяется осадок $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$. Катион кадмия осаждается в виде кадмия гидроксида (см. табл.7).

Осадки солей никеля и меди, кадмия гидроксида растворяются в избытке реагента:



Основные соли кобальта и ртути (II) растворяются в избытке аммиака только в присутствии солей аммония:



Аминок комплексы никеля окрашены в сине-фиолетовый цвет, меди – в интенсивный синий цвет, кадмия и ртути – бесцветны. Образование комплекса кобальта сопровождается окислением кобальта (II) кислородом воздуха, вследствие чего первоначальный грязно-желтый цвет комплекса кобальта (II) постепенно переходит в красно-вишневый (цвет комплекса кобальта (III)).

Действие пероксида водорода в щелочной среде

При действии пероксида водорода в щелочной среде (NH_3 , NaOH) на смесь катионов VI группы наряду с осаждением гидроксидов никеля, меди, кадмия, ртути (II) происходит мгновенное окисление катиона кобальта (II) в катион кобальта (III), в результате чего выделяется черный осадок гидроксида кобальта (III), растворяющийся в избытке концентрированного раствора аммиака с образованием аминок комплекса кобальта (III) $[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$ вишневого цвета.

Методика

а) В 5 пробирок наливают по 3 капли раствора солей кобальта, никеля, меди, кадмия и ртути, добавляют при перемешивании по каплям разбавленный раствор аммиака до выделения осадков. Обращают внимание на характер и цвет осадков. Затем в каждую пробирку при перемешивании добавляют по 6 капель 25%-ного раствора аммиака, в растворы, содержащие соли кобальта и ртути, кроме того, по несколько кристаллов натрия или аммония хлорида. Наблюдают за растворением осадков, отмечая окраску полученных растворов.

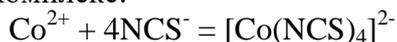
б) В отдельную пробирку помещают 3 капли раствора соли кобальта, добавляют при перемешивании 1-2 капли раствора пероксида, а затем по каплям разбавленного раствора аммиака или гидроксида натрия до выделения осадка. Сравнивают цвет полученного осадка с осадком основной соли кобальта (II) в опыте «а».

Растворяют полученный осадок в избытке концентрированного раствора аммиака, отмечая цвет полученного раствора и сравнивают его с цветом комплекса кобальта (II) в опыте «а».

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА Co^{2+} (...3p⁶3d⁷)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Реакция с тиоцианат-ионом с извлечением продукта реакции в органическую фазу. Катионы кобальта (II) в слабокислой среде в присутствии избытка тиоцианат-ионов образуют синий комплекс:



Комплекс неустойчив в водном растворе. Устойчивость комплекса повышается при извлечении его в менее полярный растворитель, например, изоамиловый спирт. Железо (III), медь(II) мешают реакции образования тиоцианатного комплекса, так как также образуют в этих условиях комплексы, окрашенные в кроваво-красный (комплекс железа (III)) и желто-бурый (комплекс меди (II)) цвет.

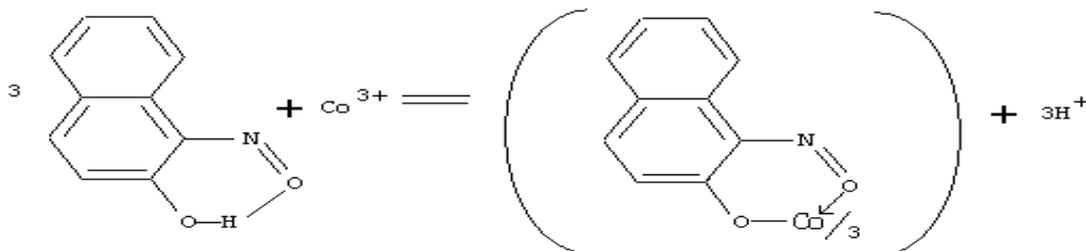
Поэтому при определении кобальта в их присутствии железо (III) и медь (II) восстанавливают хлоридом олова (II) до железа (II) меди (I) соответственно. Железо (III) также связывают в бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ добавлением фторида натрия. Железо (II) не мешает определению.

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта (II), добавляют 8-10 капель насыщенного раствора аммония или тиоцианата калия, 5-6 капель изоамилового спирта и встряхивают. Верхний слой окрашивается в ярко-синий цвет.

Капельная реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом (реактивом Ильинского).

Катион кобальта (III), который получается при окислении кобальта (II), образует с реактивом в нейтральной или слабокислой среде внутрикомплексное соединение пурпурно-красного цвета, плохо растворимое в воде. Большие количества меди мешают определению



Методика

На полоску фильтровальной бумаги наносят капилляром каплю нейтрального или слабокислого раствора соли кобальта (III) и каплю 1%-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте (1:1). Образуется пятно пурпурно-красного цвета.

Реакция с солями цинка – образование «зелени Ринмана».

Если на листок фильтровальной бумаги нанести несколько капель раствора нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и несколько капель раствора нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, после чего листок подсушить и озолить (например, поместить его в фарфоровый тигель и внести в пламя газовой горелки), то образуется зола зеленого цвета – «зелень Ринмана» состава CoZnO_2 :

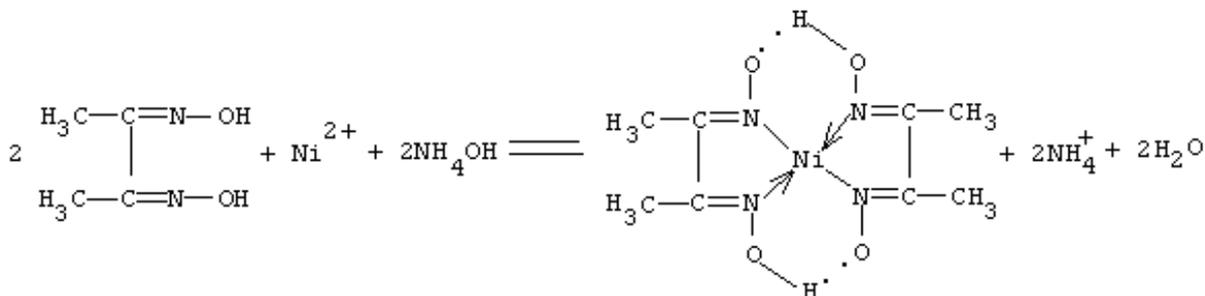


АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА НИКЕЛЯ (II) Ni^{2+} (... $3p^6 3d^8$)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Капельная реакция с диметилглиоксимом (реакция Чугаева).

Никель (II) с диметилглиоксимом образует малорастворимую внутрикомплексную соль алого красного цвета:



Оптимальные значения $\text{pH}=6-9$. Диметилглиоксимат никеля (II) растворим в сильных кислотах и щелочах; практически не растворим в растворах аммиака и натрия ацетата. Соли кобальта (II) не мешают определению. Ионы железа (II) в этих условиях образуют с диметилглиоксимом растворимую красную комплексную соль. Медь (II) и другие катионы, дающие окрашенные соединения с аммиаком, мешают определению никеля (II). Реакция с диметилглиоксимом представляет собой наиболее характерную и чувствительную реакцию на никель.

Методика

На полоску фильтровальной бумаги помещают капилляром каплю раствора соли никеля. После впитывания раствора добавляют каплю раствора диметилглиоксима. Бумагу подвергают действию газообразного аммиака. Наблюдают алое красное окрашивание.

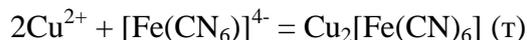
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА МЕДИ (II) Cu^{2+} (...3p⁶3d⁹)

Реакция с гидроксидами щелочных металлов (см. общую характеристику группы).

Реакция с аммиаком (фармакопейная) (см. действие группового реагента).

Осадочно-хроматографическая реакция с калия гексацианоферритом .

Калия гексацианоферрит образует в слабокислой среде с катионами меди красно-коричневый осадок, не растворимый в разбавленных кислотах и растворимый в 25%-ном растворе аммиака:



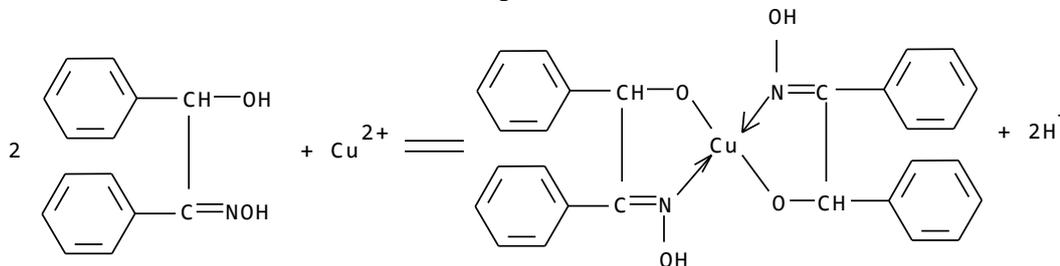
Определению мешают ионы железа (III), которые маскируют калия натрия тартратом.

Методика

На полоску фильтровальной бумаги, пропитанную 5%-ным раствором калия гексацианоферрата (II), наносят капилляром 1 каплю раствора соли меди. Наблюдают появление красно-коричневого пятна.

Капельная реакция с купроном (1-бензоинноксимом).

Купрон дает с солями меди (II) хлопьевидный зеленый осадок внутрикомплексного соединения, не растворимый в растворе аммиака. Уравнение реакции напишите самостоятельно или с помощью преподавателя.



Методика

На полоску фильтровальной бумаги помещают капилляром каплю подкисленного раствора соли меди (II) и добавляют по капле раствора бензоинноксима и аммиака. Наблюдают возникновение зеленого пятна. В присутствии катионов, дающих малорастворимые осадки при действии аммиака, наносят каплю раствора калия-натрия тартрата, затем испытуемый раствор и в последнюю очередь раствор аммиака.

Реакция восстановления меди (II) металлами до металлической меди.

Металлы расположенные в ряду напряжения других металлов левее меди, восстанавливают катион меди (II) до металлической меди.



Методика

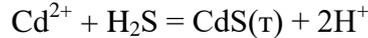
В пробирку с подкисленным раствором соли меди (II) погружают кусочек металлического цинка, железа или алюминия. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА КАДМИЯ (II) Cd^{2+} (... $4p^64d^{10}$)

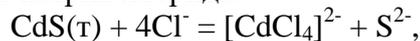
Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (см. действие группового реагента).

Реакция с сероводородной водой.

Сероводородная вода с катионами кадмия образует в кислых растворах осадок кадмия сульфида, окрашенный в лимонно-желтый цвет:



При $pH \leq 0,5$ катионы кобальта (II) и никеля (II) не мешают. Осадок заметно растворим в насыщенном растворе натрия хлорида:



что может быть использовано для отделения кадмия сульфида от других сульфидов VI группы.

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора нитрата кадмия и создают $pH=0,5$, прибавляя по каплям раствор серной кислоты (1:3) и проверяя pH раствора универсальной индикаторной бумагой. Затем добавляют 1-2 капли сероводородной воды. Выпадает светло-желтый осадок. Осадок обрабатывают насыщенным раствором хлорида натрия. Наблюдают растворение осадка.

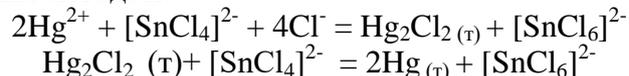
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА РТУТИ (II) Hg^{2+} (... $5d^{10}$)

Осторожно! Все растворимые соли ртути ядовиты!

Реакция с гидроксидами щелочных металлов и аммиаком (фармакопейная) (см. действие группового реагента).

Реакция с хлоридом олова (II).

Хлорид олова (II) образует с катионами ртути (II) белый осадок хлорида диртуту (I) – каломели. При дальнейшем прибавлении раствора хлорида олова (II) осадок темнеет вследствие образования элементной ртути. Реакция специфична, используется для открытия ртути дробным методом:

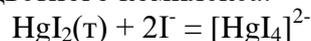


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли ртути (II). Добавляют по каплям раствор хлорида олова (II), наблюдают образование белого осадка, темнеющего при стоянии.

Реакция с йодидом калия (фармакопейная).

Йодид калия образует с катионами ртути (II) красный осадок, растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного комплекса:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли ртути (II) и добавляют 1 каплю 5%-ного раствора йодида калия. Наблюдают образование красного осадка. При добавлении избытка реагента осадок растворяется.

На основании изученных реакций составляют сводную таблицу основных аналитических реакций катионов VI аналитической группы.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите групповые реагенты на катионы V аналитической группы.
2. Перечислите катионы, входящие в состав IV и V групп.
3. Какие элементы, катионы которых входят в состав V и VI группы,

- проявляют переменную степень окисления?
4. Напишите в ионном виде уравнения реакций взаимодействия:
 - a) соли железа (II) с гексацианоферратом калия;
 - b) соли железа (III) с гексацианоферритом калия.
 В какой среде протекают эти реакции?
 5. Напишите в ионном виде уравнение реакции окисления марганца (II) висмутатом натрия.
 6. Какие катионы V группы подвергаются гидролизу?
 7. Напишите в ионном виде уравнение реакции взаимодействия нитрата висмута (III) с хлоридом олова (II). В какой среде протекает эта реакция?
 8. Напишите уравнение реакции окисления гидроксида марганца (II) кислородом воздуха. Что наблюдается при этом?
 9. Перечислите аналитические реакции катиона магния. Какие из них наиболее характерны?
 10. Какой катион V группы обладает выраженным амфотерными свойством?
 11. Какие реакции используют для обнаружения катиона железа (III)? Напишите их уравнения в ионном виде.
 12. Объясните с позиции протолитической теории растворения осадка гидроксида магния в насыщенном растворе хлорида аммония.
 13. Какую роль играет хлорид аммония и аммиак при осаждении иона магния гидрофосфатом натрия. Составьте соответствующее уравнение реакций.
 14. Как действует водородпероксид в щелочной среде на железо (II) и марганец (II)? Напишите уравнение соответствующих реакций и укажите цвет продуктов реакций.
 15. Как действует перекись водорода в щелочной среде на кобальт (II)? Напишите соответствующие реакции и укажите цвет продуктов реакции.
 16. Какую окраску имеют продукты осаждения катионов VI группы раствором аммиака или щелочей?
 17. Какую окраску имеет сульфид кадмия? Из каких растворов он выделяется?
 18. Какую окраску имеют аммиачные комплексы катионов VI группы? Напишите их формулы.
 19. Летучие соли каких ионов V и VI группы окрашивают пламя газовой горелки? Укажите цвет пламени.

Круговой кроссворд

- 1) Органическое соединение, образующее с магнием комплекс синего цвета. (*****)
- 2) Соединение, которое образует каждый из элементов 5 группы с групповым реагентом. (*****)
- 3) Внутрикмплексное соединение магния желто-зеленого цвета, образующееся при рН 8-13 (магния *****)
- 4) Реакция обнаружения Sb (III), (V) и Bi (III) разбавлением их водных растворов. (*****)
- 5) Реагент, растворяющий гидроксиды всех 3 катионов 5 группы. (*****)
- 6) В присутствии какого катиона образуется осадок магния с гидрофосфатом натрия. (*****)
- 7) Фармакопейная реакция на магний. (натрия *****)
- 8) Название вещества, образующегося катионами Sb (III) с фосфомолибденовой кислотой. (*****)
- 9) Фармакопейная реакция на Bi (III) – кристаллы коричнево-черного цвета. (*****)
- 10) Комплекс, который образует Bi (III) с избытком реагента в фармакопейной реакции. (*****)

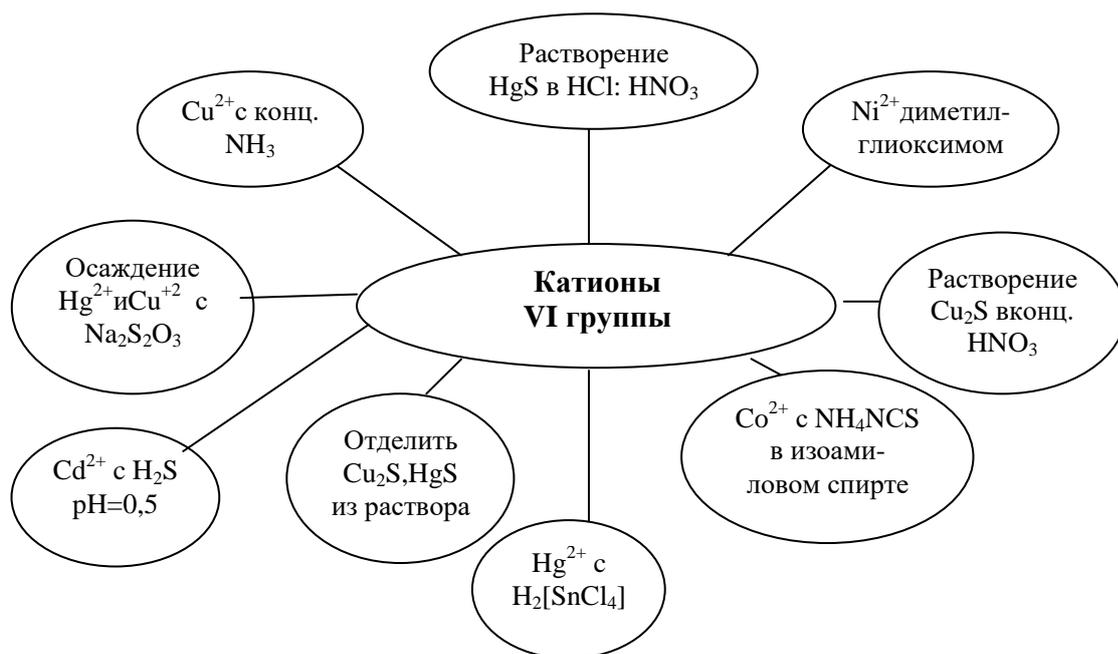
Блиц-игра

Укажите правильную последовательность действий при анализе смеси катионов VI аналитической группы

Игра

№	Проводимые действия	Ответы студентов			Верная последовательность	Оценка
		I группа	II группа	III группа		
1	Отделение катионов VI группы от гидроксидов V группы					
2	Обнаружение Hg^{2+}					
3	Осаждение сульфидов Cu_2S , HgS и отделение их от остальных катионов VI группы					
4	Растворение HgS					
5	Cu^{2+} и Hg^{+2} мешают обнаружению а) Co^{2+} б) Ni^{2+} в) Cd^{2+}					
6	Растворение Cu_2S					
7	После отделения Cu_2S и HgS из отдельных порций центрифугата, обнаруживают: а) Cd^{2+} б) Ni^{2+} в) Co^{2+}					
8	Отделение $Cu(II)$ от HgS					
9	Обнаружение Cu^{2+}					

Проставьте карандашом правильную последовательность действий при анализе смеси катионов VI группы



Занятие №5. Аналитические реакции анионов I группы: SO₄²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻. Решение задач.

Цель: Выработать практические навыки выполнения аналитических реакций анионов I группы и применять их в сочетании с теоретическими знаниями для решения конкретных ситуационных задач.

Значимость изучаемой темы.

Теоретические знания и практические навыки по теме необходимы для изучения последующих тем:

Методов обнаружения
Методов определения

Анализ смеси вещества неизвестного состава
Гравиметрия
Титриметрические методы осаждения и окисления-восстановления

Инструментальных методов анализа

Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование. Фотометрия

1. Растворы солей: сульфата натрия, тиосульфата, гидрофосфата, карбоната, тетрабората, оксалата аммония, карбоната, молибдата, хлорида кадмия или нитрата, перманганата калия.
2. Растворы кислот и щелочей: 2n гидроксиды калия или натрия, гидроксида аммония, соляной, азотной, уксусной кислоты.
3. Концентрированные растворы: серной, соляной, азотной, гидроксида натрия или калия.
4. Специальные реактивы: раствор дифениламина, красная или синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор.
5. Свежеприготовленные реактивы: известковая или баритовая вода.
6. Сухие соли: хлорид аммония или сульфат, сульфат железа (II).
7. Металлы: цинк или алюминий
8. Растворители: хлороформ, амилловый и этиловый спирт
9. Прибор для определения анионов CO₃²⁻, SO₃²⁻, C₂O₄²⁻.

Таблицы:

1. Классификация анионов, основанная на реакциях осаждения.

2. Классификация анионов, основанная на окислительно-восстановительных свойствах.

КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Анионы – отрицательно заряженные частицы, в состав которых входят отдельные атомы или группы атомов различных химических элементов. Анион в зависимости от его состава может нести один или несколько отрицательных зарядов, например Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Анионы существуют в водных и неводных растворах, в расплавах и кристаллах веществ с ионной кристаллической решеткой. При электролитической диссоциации молекул солей, кислот и оснований образуются катионы и анионы.

В состав многих анионов входят более одного атома, например, SO_4^{2-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Некоторые анионы содержат всего один атом, например Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Классификация анионов, как и катионов, непосредственно вытекает из положения образующих их химических элементов в периодической системе Д.И.Менделеева.

В основу классификации анионов положены такие свойства, как способность к образованию малорастворимых солей с катионами серебра, бария, кальция, стронция, цинка, ртути и др., окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию, летучесть образуемых анионами кислот. В разных системах классификация количества групп анионов составляет от 2 до 6. В таблице 1 и 2 представлены две наиболее широко применяемые системы классификации анионов – 1) основанная на реакциях осаждения малорастворимых солей (3 группы) и 2) основанная на реакциях окисления-восстановления (3 группы), которые используются в настоящих методических разработках

Таблица 1

Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей

Номер группы	Групповой реагент	Анионы, образующие группу	Характеристика группы
1 группа	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{Br}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), PO_4^{3-}	Соли бария мало растворимы в воде
2 группа	AgNO_3 в присутствии 2н HNO_3	Cl^- , I^- , Br^- , CN^- , SCN^- , $^*\text{BrO}_3^-$, $^{**}\text{S}^{2-}$	Соли серебра мало растворимы в воде
3 группа	Группового реагента нет	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	Соли бария и серебра растворимы в воде

* - бромат серебра легко растворяется в разбавленной HNO_3

** - сульфид серебра растворяется в HNO_3 при нагревании

Таблица 2

Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

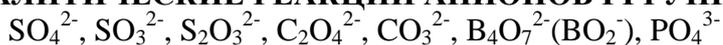
Группы анионов	Групповой реагент	Анионы
1 группа – окислители	Раствор KI в сернокислой среде	BrO_3^- , NO_2^- , $^*\text{NO}_3^-$,
2 группа – восстановители	Раствор I_2 в KI	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	Раствор KMnO_4 в сернокислой среде	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $^{**}\text{Cl}^-$, $^{***}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^-
3 группа – индифферентные	Группового реагента нет	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-), CH_3COO^-

* - NO_3^- – ион в слабокислой среде практически не реагирует с KI

** - Cl^- – ион реагирует очень медленно;

*** - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – заметно обесцвечивает раствор KMnO_4 только при нагревании в кислой среде

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ I ГРУППЫ

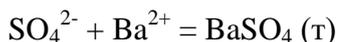


Групповым реагентом является BaCl_2 , образующий с перечисленными анионами малорастворимые в воде осадки. Осадки, образованные ионами SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, не растворимы в уксусной кислоте. Осадки, образованные ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_2^- , PO_4^{3-} - растворимы в уксусной кислоте.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНА SO_4^{2-}

Реакция с бария хлоридом (*фармакопейная*).

Бария хлорид при взаимодействии с натрия сульфатом образует белый кристаллический осадок BaSO_4 :

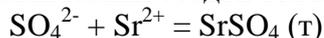


Осадок не растворим в минеральных кислотах, но заметно растворяется в концентрированной серной кислоте.

Методика

В пробирку помещают 3-5 капель раствора натрия сернокислого и 3-5 капель раствора соли бария. Наблюдают выделение белого кристаллического осадка.

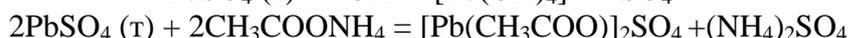
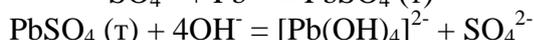
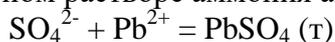
Реакция с хлоридом стронция. Стронция хлорид при взаимодействии с натрия сульфатом образует белый кристаллический осадок SrSO_4 :



Методика

В пробирку помещают 3-5 капель раствора соли сульфата натрия и прибавляют 3-5 капель раствора соли хлорида стронция, наблюдают выпадение белого кристаллического осадка.

Реакция с нитратом свинца. Нитрат свинца при взаимодействии с сульфатом натрия образует белый осадок PbSO_4 , заметно растворимый в минеральных кислотах, хорошо растворимый в щелочах и в 30%-ном растворе аммония ацетата

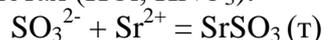


Методика

В пробирку помещают 3-5 капель раствора соли сульфата натрия и прибавляют 3-5 капель раствора нитрата свинца, наблюдают выпадение белого кристаллического осадка, проверяют его растворимость в минеральных кислотах, щелочах и растворах ацетата натрия или аммония.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФИТ ИОНА SO_3^{2-}

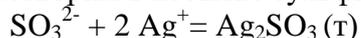
Реакция с хлоридом бария и хлоридом стронция. Хлориды бария и стронция при взаимодействии с сульфитом натрия образуют белые осадки BaSO_3 и SrSO_3 , легко растворимые в минеральных кислотах (HCl , HNO_3):



Методика

В две пробирки помещают по 3-5 капли раствора сульфита натрия, в одну из них добавляют 2-3 капли хлорида стронция, в другую хлорида бария, наблюдают образование осадков. Затем в обе пробирки добавляют разбавленный HCl или HNO_3 и наблюдают растворение осадков.

Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра при взаимодействии с сульфит-ионом дает белый осадок Ag_2SO_3 . Осадок растворим в избытке сульфита натрия:



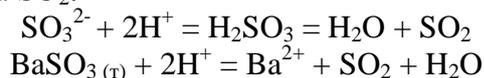
При кипячении осадок разлагается с выделением оксида серебра:



Методика

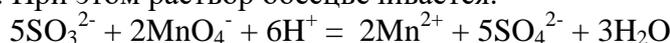
В пробирку помещают 2-3 капли сульфита натрия и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра. Наблюдают образование осадка. Затем добавляют избыток сульфита натрия и наблюдают растворение осадка. В другой пробирке получают осадок Ag_2SO_3 . Смесь кипятят. Наблюдают изменение цвета осадка.

Реакция с сильными минеральными кислотами. При действии на сульфиты сильных минеральных кислот (H_2SO_4) образуется свободная сернистая кислота, разлагающаяся с выделением сернистого газа SO_2 :



Реакцию проводят в одном из приборов для обнаружения газа.

Реакция с перманганатом калия. В сильно кислой среде сульфит-ион восстанавливает ионы MnO_4^- до Mn^{2+} . При этом раствор обесцвечивается.



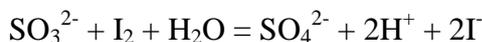
В нейтральной среде выпадают темные хлопья $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (формула этого соединения может быть записана как H_2MnO_3).



Методика

В 2 пробирки помещают по 2-3 капли раствора сульфита натрия, в одну из них добавляют 2-3 капли 2н H_2SO_4 и по каплям в обе пробирки добавляют 0,02н раствор KMnO_4 . Наблюдают обесцвечивание раствора KMnO_4 в первой пробирке и выпадение темных хлопьев $\text{MnO}(\text{OH})_2$ во второй пробирке.

Реакция с йодом. В нейтральной или слабокислой среде сульфиты обесцвечивают раствор йода:

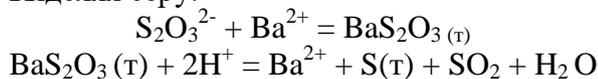


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора сульфита натрия, добавляют уксусную кислоту до нейтральной реакции по лакмусу и очень разбавленный раствор йода. Наблюдают исчезновение бурой окраски йода.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНА $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

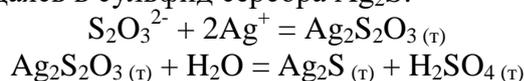
Реакция с хлоридом бария. Хлорид бария при взаимодействии с тиосульфатом натрия дает белый осадок BaS_2O_3 . Осадок растворяется в воде при нагревании и в разбавленных минеральных кислотах, выделяя серу:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли хлорида бария. Наблюдают образование осадка. Если осадок появляется не сразу из-за образования пересыщенного раствора, необходимо ускорить его выделение потиранием внутренней стенки пробирки стеклянной палочкой.

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Нитрат серебра при взаимодействии с тиосульфатом натрия дает белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который быстро желтеет, буреет, наконец, чернеет, превращаясь в сульфид серебра Ag_2S :

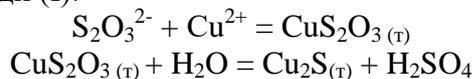


Осадок растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных анионов $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и добавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадка, изменение его окраски.

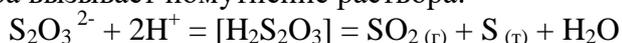
Реакция с сульфатом меди (II). Соли двухвалентной меди (II) с тиосульфат-ионом дают черный осадок сульфида меди (I):



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора натрия тиосульфата, добавляют 2-3 капли раствора меди (II) сульфата и наблюдают выпадение черного осадка.

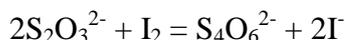
Реакция с сильными минеральными кислотами (фармакопейная). Сильные минеральные кислоты (H_2SO_4 , HCl) выделяют из раствора тиосульфата натрия свободную тиосерную кислоту, которая сразу же разлагается на H_2O , SO_2 и S ; образующаяся в результате реакции сера вызывает помутнение раствора:



Методика

К 2-3 каплям тиосульфата натрия добавляют 2-3 капли минеральной кислоты (HCl , H_2SO_4). Наблюдают помутнение раствора.

Реакция с йодом. Свободный йод восстанавливается тиосульфат-ионом в нейтральной или слабокислой среде до йодид-иона с одновременным образованием тетра-тионат-иона: $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:

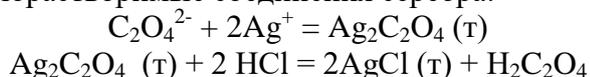


Методика

В пробирку помещают 4-5 капли тиосульфата натрия и добавляют 2-3 капли разбавленного раствора йода. Наблюдают исчезновение бурой окраски.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОКСАЛАТ-ИОНА $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

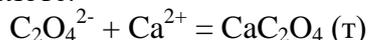
Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра при взаимодействии с аммония оксалатом дает белый творожистый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, растворимый в HNO_3 и в растворе аммиака. Минеральные кислоты HCl и H_2SO_4 разрушают осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При этом могут образоваться другие малорастворимые соединения серебра:



Методика

В три пробирки помещают 2-3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют по 2-3 капли нитрата серебра. Наблюдают образование осадков. В одну пробирку прибавляют HNO_3 , во вторую – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в третью HCl . Наблюдают происходящие изменения и записывают уравнения протекающих реакций.

Реакция с хлоридом кальция. Хлорид кальция с оксалатом аммония дает белый мелкокристаллический осадок CaC_2O_4 . Осадок легко растворим в минеральных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте.

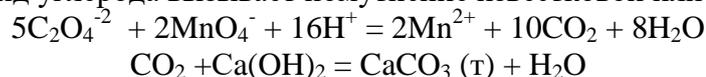


Методика

В две пробирки помещают по 2-3 капли оксалат аммония и прибавляют по 2-3 капли хлорида кальция. Наблюдают образование осадков. В одну пробирку прибавляют 2н HCl ,

в другую - CH_3COOH . Наблюдают растворение осадка в пробирке с HCl и записывают уравнение протекающей реакции.

Реакция с перманганатом калия в кислой среде. Ион MnO_4^- в кислой среде при нагревании до $70-80^\circ\text{C}$ окисляет оксалат-ион до CO_2 . Раствор при этом обесцвечивается, а выделяющийся оксид углерода вызывает помутнение известковой или баритовой воды:

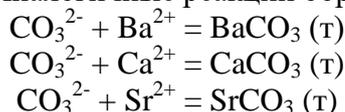


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли аммония оксалата, прибавляют 3-5 капель 2н H_2SO_4 , нагревают на водяной бане до $70-80^\circ\text{C}$ (не выше!) и по каплям добавляют разбавленный (0,01н) раствор KMnO_4 . Наблюдают обесцвечивание раствора и выделение бесцветного газа. В верхнюю часть пробирки вносят на стеклянной палочке каплю известковой или баритовой воды и наблюдают ее помутнение, устанавливая таким образом наличие CO_2 .

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАРБОНАТ-ИОНА CO_3^{2-}

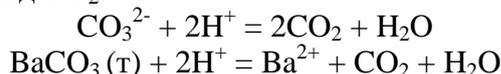
Реакция с бария хлоридом. Бария хлорид при взаимодействии с натрия карбонатом дает белый кристаллический осадок BaCO_3 , растворимый в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте. Аналогичные реакции образуют ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} :



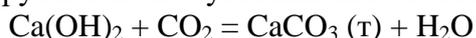
Методика

В три пробирки помещают по 2-3 капли карбоната натрия и прибавляют в первую 2-3 капли хлорида бария, во вторую – 2-3 капли хлорида стронция, в третью – 2-3 капли хлорида кальция. Наблюдают выпадение осадков. В одну из пробирок прибавляют 2н HCl , в другую 2н CH_3COOH . Записывают уравнения протекающих реакций.

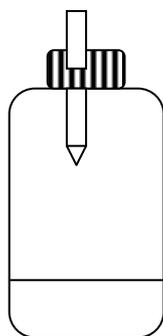
Реакция с сильными кислотами (фармакопейная). Сильные кислоты вытесняют из карбонатов углерода диоксид CO_2 :



Выделение CO_2 можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды:

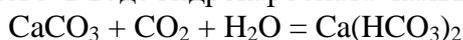


Реакцию проводят в специальном приборе:

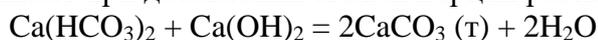


Методика

В склянку помещают 5-6 капель карбоната натрия и приливают 5-8 капель 2н раствора HCl . Быстро закрывают пробирку (склянку) пробкой с капилляром, содержащим известковую воду. Наблюдают помутнение ее под действием CO_2 . Реакции мешают $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} -ионы, которые предварительно окисляют до SO_4^{2-} действием H_2O_2 или KMnO_4 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы помимо сульфат иона образуют элементарную серу). Под действием избытка CO_2 помутнение может исчезнуть вследствие образования растворимого в воде гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

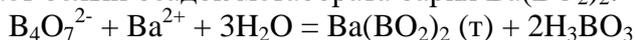


Помутнение вновь возникает при добавлении свежей порции раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



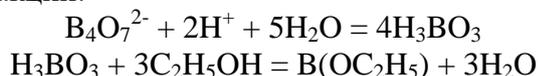
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ТЕТРАБОРАТ-ИОНА $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ (VO_2^-)

Реакция с хлоридом бария. Хлорид бария с умеренно концентрированными растворами тетрабората натрия дает белый осадок метабората бария $\text{Ba}(\text{VO}_2)_2$:



Осадок растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Окрашивание пламени сложным эфиром борной кислоты (фармакопейная). Летучие сложные эфиры борной кислоты окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет. При этом протекают следующие реакции:

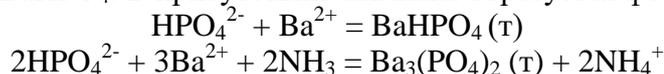


Методика

В фарфоровый тигель помещают 5 капель тетрабората натрия, выпаривают досуха и после охлаждения вносят 3 капли концентрированного H_2SO_4 и 6 капель этанола. Смесь подкисляют и наблюдают окрашивание пламени в зеленый цвет.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФОСФАТ-ИОНА PO_4^{3-}

Реакция с хлоридом бария. Хлорид бария с гидрофосфатом натрия дает белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 . В присутствии аммиака образуется фосфат бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:

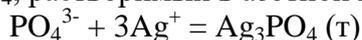


Свежеосажденные фосфаты легко растворимы в уксусной и минеральных кислотах. Добавление аммиака к полученным растворам вызывает повторное образование осадка.

Методика

В пробирку помещают 3-5 капель гидрофосфата натрия, добавляют 2-3 капли хлорида бария, наблюдают выпадение осадка. Содержимое пробирки делят на две части: к одной прибавляют HCl , к другой CH_3COOH . Наблюдают растворение осадка и записывают уравнение протекающих реакций.

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Нитрат серебра с растворами фосфатов образуют желтый осадок Ag_3PO_4 , растворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака:



Методика

В пробирку помещают 3-5 капель раствора фосфата натрия, добавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра, наблюдают выпадение осадка. Содержимое пробирки делят на две части: в одну добавляют раствор HNO_3 , в другую – раствор аммиака, наблюдают растворение осадка.

Реакция с магниальной смесью (фармакопейная). Магниальная смесь дает с гидрофосфатом натрия белый кристаллический осадок магния и фосфата аммония MgNH_4PO_4 :



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли хлорида магния, добавляют по 2-3 капли гидрофосфата аммония и натрия, перемешивают, прибавляют 2-3 капли раствора аммиака и наблюдают помутнение раствора.

Реакция с молибдатом аммония. Молибдат аммония в концентрированном HNO_3 с фосфатом образует желтый кристаллический осадок аммонийной соли фосфорномолибденовой гетерополиокислоты:



Осадок образуется только при избытке молибдата аммония. При недостаточной его концентрации осадок не выделяется, но раствор окрашивается в желтый цвет. Чувствительность реакции повышается при добавлении кристаллического NH_4NO_3 .

Методика

В пробирку помещают 1-2 капли гидрофосфата натрия, прибавляют 5-6 капель «молибденовой жидкости» (раствор нагревают до 40-50⁰С), наблюдают образование осадка или окрашивание раствора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ



1. Сформулируйте принципы аналитической классификации анионов.
2. Назовите групповые реагенты в классификации анионов по способностям давать малорастворимые соединения и по окислительно-восстановительным свойствам.
3. Перечислите анионы, дающие малорастворимые соли с BaCl_2 и AgNO_3 в HNO_3 .
4. Перечислите важнейшие анионы-окислители и анионы-восстановители и напишите их формулы.
5. Какие анионы-восстановители: а) обесцвечивают раствор йода, б) сернокислый раствор перманганата калия? Напишите их формулы.
6. Какие анионы окислители выделяют I_2 из KI в кислой среде?
7. Какие анионы индифферентны по отношению к окислительно-восстановительным процессам? Напишите их формулы.
8. Какие реакции используют для обнаружения хлоридов-ионов? Напишите их уравнения.
9. Какими реакциями можно обнаружить сульфид-ионы в растворе? Напишите их уравнения.
10. Какие реакции применяются для обнаружения сульфат-, тиоцианат-ионов? Напишите их уравнения.

Занятие №6. Аналитические реакции анионов II-III группы: Cl^- , J^- , NO_3^- , CH_3COO^- .

Цель: Выработать практические навыки выполнения качественных реакций анионов III группы, уметь их применять в сочетании с теоретическими знаниями для решения конкретных практических задач. Решение задач по комплексообразованию.

Значимость изучаемой темы.

Теоретические знания и практические навыки по изучаемой теме необходимы для изучения последующих тем:

Методов обнаружения

Методов определения

Инструментальных методов анализа

Анализ смеси веществ неизвестного состава

Гравиметрия

Титриметрические методы анализа

Кондуктометрия, потенциометрическое титрование. Фотометрия

Лабораторная работа

Растворы: солей хлорида калия или натрия, аммония или тиоцианата калия, нитрата, нитрита, ацетата, перманганата калия

1. Растворы кислот и щелочей 2н: гидроксида калия или натрия, аммиака, серной, соляной, азотной и уксусной кислот
2. Концентрированные растворы: серной, соляной, азотной кислоты и едкого натра или калия
3. Специальные реактивы: раствор дифениламина, раствор йода в йодиде калия, раствор антипирина, раствор нитропруссиды натрия, универсальная индикаторная бумага

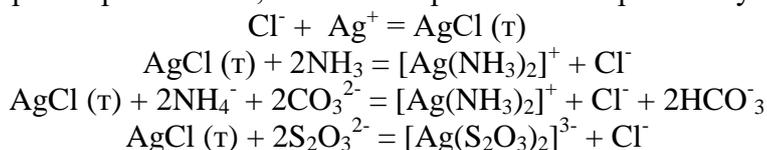
4. Свежеприготовленные реактивы: хлорная вода, сероводородная вода, сульфид натрия или аммония, 0,5% раствор крахмала
5. Сухие соли калия или тиоционата аммония
6. Металлы: алюминиевый порошок, цинк

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ II ГРУППЫ (Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCS⁻, S²⁻)

Групповым реагентом является AgNO₃, образующий с перечисленными анионами осадки, не растворимые в воде и в разбавленном HNO₃.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ХЛОРИД-ИОНА Cl⁻

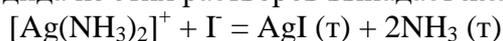
Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Нитрат серебра дает с растворимыми хлоридами белый творожистый осадок AgCl, который полностью растворяется в концентрированном растворе аммиака, аммония карбоната и натрия тиосульфата:



При подкислении аммиачных растворов концентрированной HNO₃ вновь выделяется белый осадок AgCl:



При действии калия йодида из этих растворов выпадает желтый осадок AgI:

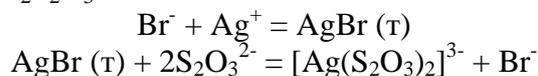


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора хлорида натрия, добавляют 3-5 капель нитрата серебра, наблюдают выделение осадка. К осадку добавляют 5-10 капель концентрированного раствора аммиака или карбоната аммония и наблюдают растворение осадка. Затем содержимое пробирки делят на две части. В одну прибавляют 5 капель концентрированного HNO₃, в другую – 5 капель раствора йодида калия и наблюдают выделение осадка.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ БРОМИД ИОНА Br⁻

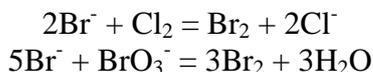
Реакция с нитратом серебра. Ионы серебра дают с бромид-ионами бледно-желтый осадок AgBr, не растворимый в HNO₃, плохо растворимый в концентрированном растворе аммиака, практически не растворимый в карбонате аммония, но хорошо растворяющийся в растворе Na₂S₂O₃:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора бромид калия, добавляют 3-5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдают выделение осадка. Осадок испытывают на растворимость в концентрированном растворе аммиака и карбоната аммония.

Реакция с хлорной водой и другими окислителями (фармакопейная). Хлорная вода, KMnO₄, KBrO₃ и другие окислители в кислой среде окисляют бромид-ионы до свободного брома:



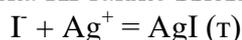
Свободный бром хорошо экстрагируется из водного раствора хлороформом или бензолом, окрашивая органический слой в желто-коричневый цвет. Проведению реакции мешают ионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$.

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора бромида калия, добавляют 2-3 капли разбавленной H_2SO_4 и хлорную воду. Добавляют хлороформ, перемешивают. Наблюдают окрашивание органического растворителя.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЙОДИД-ИОНА I^-

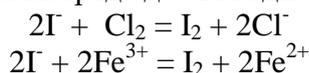
Реакция с нитратом серебра (фармакопейная). Нитрат серебра дает с калия йодидом желтый осадок AgI , не растворимый в HNO_3 и в аммиаке, но растворяющийся в растворе $Na_2S_2O_3$. Добавление избытка KI также вызывает растворение осадка:



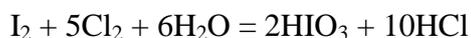
Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора йодида калия, добавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадка. Испытывают растворимость осадка в аммиаке, растворах KI и $Na_2S_2O_3$.

Реакция с хлорной водой и другими окислителями. Хлорная вода, ионы MnO_4^- , Fe^{3+} , NO_2^- окисляют йодид-ионы в кислой среде до свободного йода:



Свободный йод хорошо экстрагируется хлороформом или бензолом, окрашивая органический растворитель в фиолетовый цвет. Избыток хлорной воды окисляет свободный йод до йодноватой кислоты:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора йодида калия и добавляют по каплям хлорную воду. Наблюдают выделение свободного йода. Прибавляют хлороформ, встряхивают и наблюдают изменение окраски органического слоя. Затем добавляют избыток хлорной воды. Наблюдают исчезновение окраски. С чем это связано?

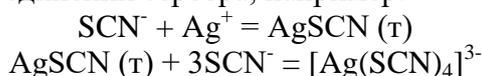
Йодкрахмальная реакция. Свободный йод окрашивает раствор крахмала в ярко-синий цвет. Реакция специфична и очень чувствительна.

Методика

На крахмальную бумагу помещают каплю раствора $NaNO_2$ или KNO_2 , затем каплю подкисленного раствора KI и сверху еще каплю нитрита. Появляется синее окрашивание. Какая при этом протекает реакция?

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ТИОЦИАНАТ-ИОНА SCN^-

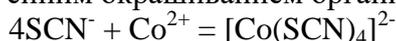
Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра с калия или тиоцианатом аммония дает белый творожистый осадок $AgSCN$, не растворимый в минеральных кислотах и $(NH_4)_2CO_3$, но растворяющийся в аммиаке, растворах $Na_2S_2O_3$, KCN и в избытке NH_4SCN с образованием комплексных соединений серебра, например:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли калия или тиоцианата аммония, добавляют по каплям раствор нитрата серебра и наблюдают образование осадка. Затем добавляют избыток калия или тиоцианата аммония и наблюдают растворение осадка.

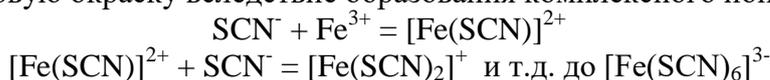
Реакция с солями кобальта (II). Тиоцианат-ионы в насыщенном растворе образуют с катионами кобальта (II) комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, экстрагирующийся амиловым спиртом с интенсивным синим окрашиванием органического слоя:



Методика

В пробирку помещают 2-3 капли соли кобальта (II) и добавляют 3 капли насыщенного раствора аммония или тиоцианата калия и 5 капель амилового спирта. Смесь встряхивают. Наблюдают появление синей окраски органического слоя.

Реакция с солями железа (III). Ионы железа (III) с тиоцианатом в кислых растворах дают красную или розовую окраску вследствие образования комплексного иона железа (III):



Образующийся комплекс хорошо экстрагируется эфиром и амиловым спиртом. Протеканию реакции мешают анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, I^- , PO_4^{3-} .

Методика

На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора аммония или тиоцианата калия и в центр полученного влажного пятна помещают каплю раствора FeCl_3 . Наблюдают появление красной окраски.

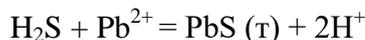
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФИД-ИОНА S^{2-}

Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра с сульфидом натрия или аммония образует черный осадок Ag_2S , не растворимый в аммиаке, но растворяющийся в 2н HNO_3 при нагревании.

Реакция с сильными кислотами. Сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl) при действии на сульфиды выделяют сероводород H_2S :



который обнаруживают по запаху и по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором свинца ацетата:

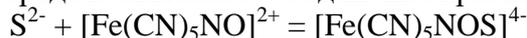


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора натрия или сульфида аммония, добавляют 2-3 капли H_2SO_4 или HCl . Отмечают запах тухлых яиц. Подносят к пробирке фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца. Наблюдают образование черного пятна.

Реакция с солями кадмия. Сульфид-ион с катионами кадмия в кислых и нейтральных растворах дает осадок CdS желтого цвета.

Реакция с нитропруссидом натрия. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ дает с сульфид-ионами в аммиачной среде комплексное соединение красно-фиолетового цвета:



Ионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ не мешают реакции. Реакция с нитропруссидом натрия широко используется для обнаружения серы в органических соединениях.

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли свежеприготовленного раствора сульфида аммония, прибавляют 3-5 капель аммиака и 1 каплю нитропрусида натрия. Наблюдают появление окраски.

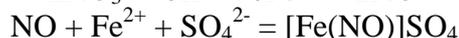
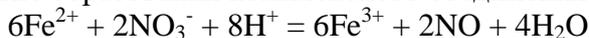
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ III ГРУППЫ

(NO₂⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻)

Группового реагента нет.

ОБЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НИТРИТ- И НИТРАТ-ИОНОВ

Реакция с сульфатом железа (II). В присутствии концентрированного H₂SO₄ нитрат- и нитрит-ионы восстанавливаются Fe²⁺ до NO, который с избытком FeSO₄ дает бурое окрашивание вследствие образования комплексного соединения:

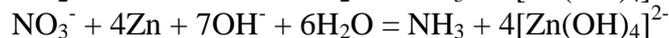
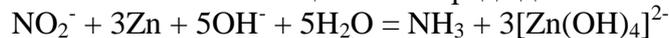


С нитритами эта реакция идет в среде разбавленного H₂SO₄ и даже в уксусноокислой среде. Ионы SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, I⁻ и Br⁻ мешают протеканию реакции.

Методика

На предметное стекло или часовое стекло помещают каплю раствора нитрата натрия. Вносят в нее кристаллик сульфата железа (II) и добавляют каплю концентрированного H₂SO₄. Наблюдают, как вокруг кристалла образуется бурое кольцо.

Реакция с металлическим цинком или алюминием. Нитраты и нитриты восстанавливаются цинком или алюминием в щелочной среде до аммиака:

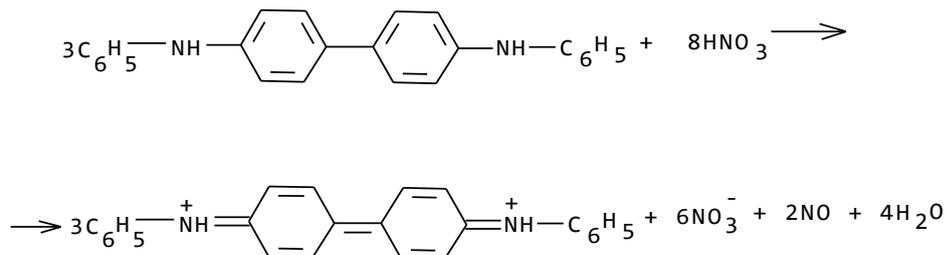


Ионы аммония в растворе должны отсутствовать.

Методика

В пробирку помещают 3-4 капли нитрита натрия или нитрата, добавляют 3-5 капель 25%-ного раствора NaOH и вносят кусочек цинка или алюминия. Пробирку закрывают влажной красной лакмусовой бумажкой и наблюдают ее посинение.

Реакция с дифениламином. Дифениламин (C₆H₅)₂NH с нитритами, нитратами и другими сильными окислителями в концентрированном H₂SO₄ дает ярко-синее окрашивание:



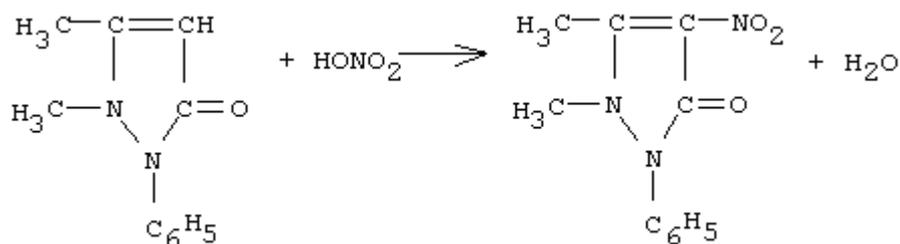
Аналогичную реакцию дает ион BrO₃⁻. Сильные восстановители S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, I⁻ мешают протеканию реакции.

Методика

В фарфоровый тигель или на чистое сухое часовое стекло помещают 5 капель раствора дифениламина в концентрированном H₂SO₄ и добавляют каплю нитрита натрия или нитрата. Появляется ярко-синее окрашивание.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ НА НИТРАТ ИОН NO₃⁻

Реакция с антипирином. Антипирин C₁₁H₁₂N₂O с нитрат-ионами в сильноокислой среде дает ярко-красное окрашивание нитроантипирина:



Методика

В пробирку помещают 2 капли раствора нитрата натрия, добавляют 2 капли 5%-ного раствора антипирина и осторожно добавляют по каплям концентрированную серную кислоту, встряхивая пробирку после каждой прибавленной капли (всего добавляют 12-15 капель кислоты). Наблюдают появление ярко-красной окраски. После разбавления водой раствор становится карминово-красным.

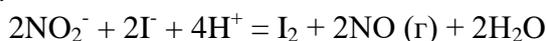
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НИТРИТ-ИОНА NO_2^-

Реакция с сильными кислотами (фармакопейная). При действии на растворы нитритов разбавленных растворов серной и соляной кислот получается свободная азотистая кислота, разлагающаяся с выделением оксидов азота:



разложение ускоряется при нагревании и с увеличением концентрации серной кислоты. Наблюдают выделение газа красно-бурого цвета NO_2 .

Реакция с йодидом калия. В присутствии разбавленной серной кислоты нитриты выделяют свободный I_2 из KI :

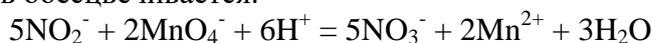


Ионы NO_3^- в условиях реакции не реагируют с йодид-ионами, что **используют для обнаружения NO_2^- в присутствии NO_3^-** . Ионы BrO_3^- и AsO_4^{3-} в уксуснокислой среде также не восстанавливаются.

Методика

В пробирку помещают 2-3 капли нитрита натрия, подкисляют 2-3 каплями 2н серной кислоты, прибавляют 2-3 капли йодида калия и 1 каплю 0,5%-ного раствора крахмала. Наблюдают окрашивание раствора в синий цвет.

Реакция с перманганатом калия. Сернокислый раствор перманганата калия в присутствии нитрит-ионов обесцвечивается.

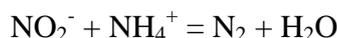


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли раствора KMnO_4 , подкисляют 2-3 каплями 2н H_2SO_4 и прибавляют 5-6 капель раствора нитрита натрия. Наблюдают обесцвечивание раствора.

РАЗРУШЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА

Нитрит-ион разрушают в присутствии NH_4^+ при нагревании с образованием свободного азота и воды:

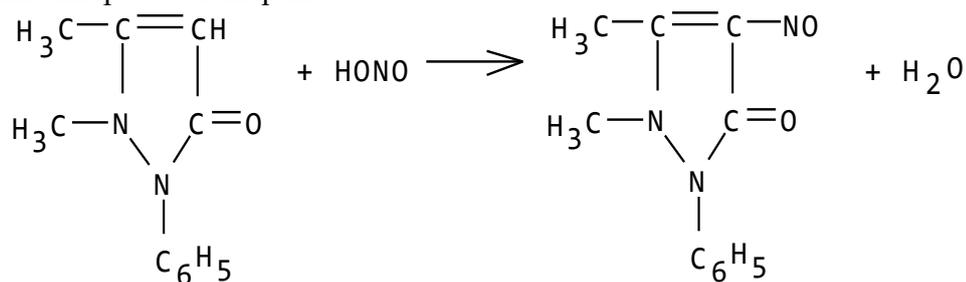


Методика

В пробирку помещают 5 капель натрия нитрита, добавляют до получения насыщенного раствора твердый NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нагревают. Отдельную порцию раствора испытывают на отсутствие NO_2^- -иона по реакции с KI в присутствии крахмала.

Реакция с антипирином (фармакопейная).

Антипирин $C_{11}H_{12}N_2O$ с нитрит-ионами в слабнокислой среде дает ярко-зеленое окрашивание нитроантипирина:



Методика

В пробирку помещают 5 капель раствора нитрита натрия, добавляют 5 капель 5%-ного раствора антипирина и 1 каплю 2н серной кислоты. Содержимое пробирки перемешивают и наблюдают появление ярко-зеленой окраски нитроантипирина.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЦЕТАТ-ИОНА CH_3COO^-

Реакция с хлоридом железа (III) (фармакопейная). Хлорид железа (III) реагирует с ацетатом натрия при $\text{pH}=5-8$ с образованием темно-красного (цвета крепкого чая) соединения $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. При кипячении раствора выпадает объемистый хлопьевидный красно-бурый осадок основной соли:



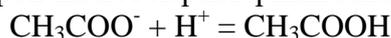
Осадок образуется только при избытке ацетата.

Методика

В пробирку помещают 5-7 капель ацетата натрия, добавляют 2-3 капли хлорида железа (III). Наблюдают появление темно-красного окрашивания раствора.

После этого содержимое пробирки нагревают до кипения. Наблюдают выпадение осадка.

Реакция с серной кислотой. Серная кислота вытесняет из ацетатов свободную уксусную кислоту, пары которой имеют характерный запах уксуса:

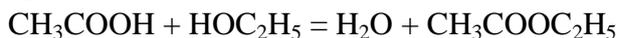


Методика

В пробирку помещают 2-3 капли ацетата натрия, прибавляют 2-3 капли разбавленного H_2SO_4 и осторожно нагревают, выделившуюся уксусную кислоту определяют по запаху. Определению мешают анионы, образующие в этих условиях газообразные продукты с резким запахом (NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Ацетат-ион в сухой соли также может быть обнаружен при растирании ее в ступке с твердым KHSO_4 или NaHSO_4 .

Реакция образования уксусно-этилового эфира (фармакопейная). Ацетаты с этанолом в присутствии концентрированного H_2SO_4 образуют уксусно-этиловый эфир, имеющий характерный запах:



Методика

В пробирку помещают немного сухого натрия ацетата, добавляют 4-5 капель концентрированной серной кислоты, 4-5 капель этанола и смесь осторожно нагревают. Обнаруживают выделяющийся уксусно-этиловый эфир по запаху.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ



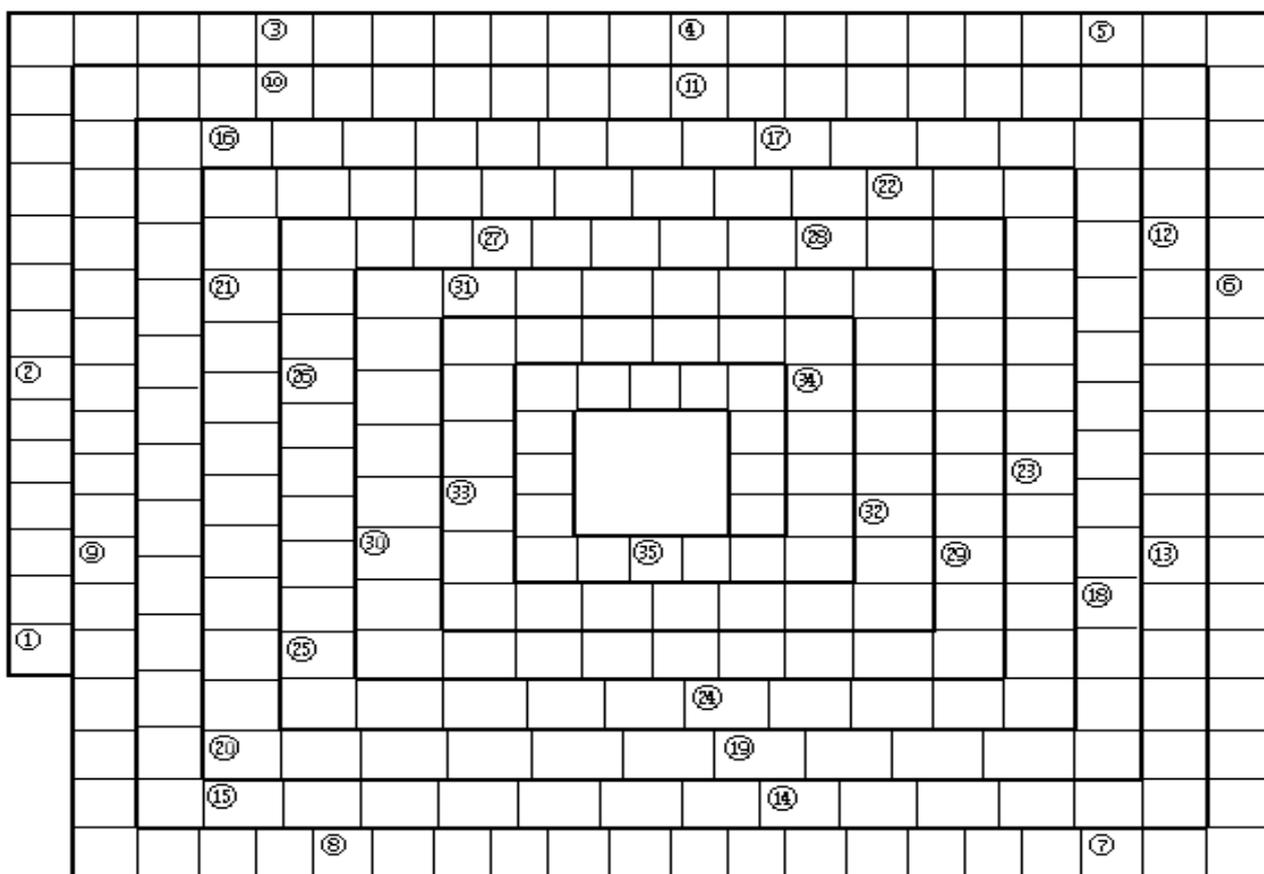
1. Напишите уравнения реакций между нитрит- и перманганат ионами в кислой среде.
2. Дайте обоснование окислительно-восстановительных свойств анионов: а) SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , б) редоксамфотерности NO_2^- ; в) окислительно-восстановительную двойственность.

Круговой кроссворд I-II-III группы анионов



- 1) Анион, обладающий свойствами окислителя и восстановителя.(*****)
- 2) Реагент-окислитель, обесцвечивающийся при реакции с оксалат-ионом.(*****)
- 3) Непоследовательный метод обнаружения ионов специфическими характерными реагентами.(*****)
- 4) Анион первой группы, бариевая соль которого не растворима в минеральных кислотах (кроме концентрированной H_2SO_4)(*****).
- 5) Вещество, которое в фармакопейной реакции разлагает сульфит-ион до газообразного SO_2 .(*****)
- 6) Аналитический эффект, наблюдаемый при окислении восстановителей перманганатом калия в кислой среде.(*****)
- 7) Реагент, используемый для определения анионов летучих кислот, SO_2 и CO_2 .(*****)
- 8) Первая группа анионов по окислительно-восстановительной классификации.(*****)
- 9) Реакция тиосульфат-иона с катионами серебра, образующая белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.(*****)
- 10) Групповой реагент второй группы анионов.(нитрат *****)
- 11) Реагент фармакопейной реакции на сульфит-ион.(*****)
- 12) Анион I группы, образующийся при окислении сульфит-иона перманганатом калия.(*****)
- 13) Анион, разлагающийся в кислой среде с выделением элементарной серы.(*****)
- 14) Групповой реагент для анионов летучих кислот.(*****)
- 15) Название анионов III группы по окислительно-восстановительной классификации.(*****)
- 16) Желтый краситель, образующий в кислой среде с борат-ионом комплекс розового или темно-красного цвета.(*****)
- 17) Смесь, образующая с гидрофосфат-ионом белый кристаллический осадок (фармакопейная реакция).(*****)
- 18) Анион первой группы, образующий с S^{2-} в сильно кислой среде желтый аморфный осадок As_2S_5 .(*****)
- 19) Анион, обесцвечивающий тиоцианатные комплексы железа (III) с образованием $[\text{FeFe}_6]^{3-}$.(*****)
- 20) Органический экстрагент Br_2 , окрашивающийся в желто-оранжевый цвет при окислении бромид-иона.(*****)
- 21) Газообразное соединение, образующееся при воздействии сильных кислот на сульфид-ион.(*****)
- 22) Окислитель, окисляющий в кислой среде йодид-ион до I_2 (фармакопейная реакция).(*****)

- 23) Синоним роданид-иона.(*****)
- 24) Редоксамфотерный анион III группы.(*****)
- 25) Анион летучей кислоты, относящийся к III группе, образующий с солями железа (III) комплекс красного цвета.(*****)
- 26) Катион, образующий с роданид-ионом в кислой среде комплексы красного цвета, экстрагируемые органическими растворителями.(*****)
- 27) Цвет комплексов Co^{2+} с тиоцианат-ионом в изоамиловом слое.(*****)
- 28) Реакция обнаружения Br^- и I^- при их совместном присутствии.(*****)
- 29) Название комплекса, образующего в щелочной или аммиачной среде с S^{2-} комплексный анион фиолетового цвета.(натрия*****)
- 30) В какой среде нитрит-ион разлагается до оксидов азота (II) и (IV).(*****)
- 31) Органическое соединение, дающее синий цвет в фармакопейной реакции NO_2^- в среде концентрированной серной кислоты.(*****)
- 32) Свойство нитрит-иона, проявляющееся в реакции с KI в кислой среде.(*****)
- 33) Органический реагент, окрашивающийся в зеленый цвет (фармакопейная реакция) при обнаружении нитрит-иона.(*****)
- 34) Цвет раствора в реакции обнаружения NO_2^- с реактивом Грисса-Илошвая.(*****)
- 35) Свойство NO_2^- в реакции с MnO_4^- в сернокислой среде.(*****)



Занятие №7. Разделение и обнаружение катионов экстракционными и хроматографическими методами. Решение задач.

Цель: Выработать практические навыки обнаружения ионов в растворе, используя экстракционные и хроматографические методы анализа, уметь применять их для решения конкретных задач.

Значимость изучаемой темы.

Теоретические знания и практические навыки по теме необходимы для изучения последующей темы:

Методов обнаружения:

Анализ смеси веществ неизвестного состава

Методов определения:

Инструментальных методов анализа

Фотометрия, флуориметрия

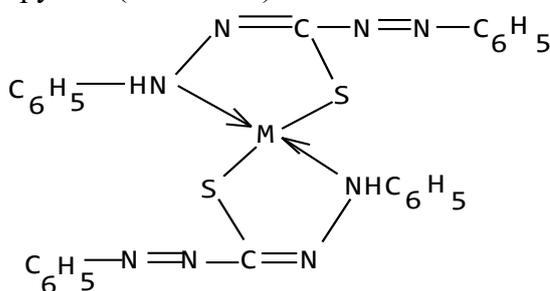
Ионный обмен

Осадочная, пиковая хроматография

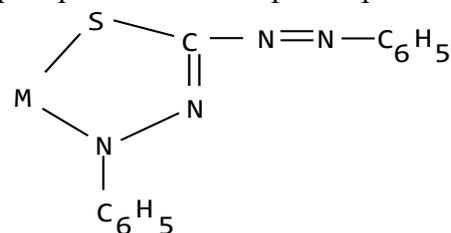
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции с дитизоном

Внутрикомплексные соединения с дитизоном образуют многие катионы металлов VI группы (см. табл.7). Состав комплексов зависит от pH среды и концентрации реагента.



Однозамещенный



Двухзамещенный

где M – атом металла комплексообразователя. Экстракция в виде дитизонатов характерна для катионов, обладающих сродством к сере, т.е. образующих малорастворимые сульфиды. Катионы, дающие экстрагируемые дитизонаты, можно разделить на три группы:

1) Cu²⁺, Hg²⁺, Ag⁺, 2) Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, 3) Pb²⁺, Cd²⁺,

Извлечение дитизонатов ионов этих групп проводят, соответственно, из кислых (0,5-1 моль/л HCl), уксуснокислых и щелочных растворов. Селективность разделения может быть повышена с помощью маскирования мешающих ионов.

Обнаружение Hg²⁺

К 2-3 каплям раствора HgCl₂ прибавляют 2 моль/л раствор кислоты азотной до pH=1 по универсальному индикатору и 4-5 капель раствора дитизоната в CCl₄, встряхивают. Органический слой окрашивается в *оранжевый цвет*.

Обнаружение Zn²⁺

К нескольким каплям раствора соли цинка, имеющего pH=5, добавляют равный объем раствора дитизона в CCl₄, встряхивают. Экстракт окрашивается в красный цвет. Обрабатывают экстракт 10 каплями 30%-ного раствора NaOH. Водная фаза окрашивается в *красный цвет* (отличие дитизоната цинка от дитизонатов других металлов).

Обнаружение Cd²⁺

К 2-3 каплям раствора соли кадмия (II) прибавляют несколько капель 20%-ного раствора тартрата натрия, 2-3 капли 30%-ного раствора едкого натрия и экстрагируют разбавленным раствором дитизона в CCl₄. В присутствии кадмия (II) органический слой окрашивается в красный цвет. При добавлении к экстракту 20-25 капель 1%-ного раствора ЭДТА и встряхивании органическая фаза становится *темно-зеленой* – цвет дитизонатового экстракта.

Применение экстракции для разделения катионов Анализ смеси катионов цинка, кадмия и ртути (II)

Для разделения катионов цинка, кадмия и ртути (II) можно использовать один экстракционный реагент – раствор дитизона в CCl_4 . Избирательность разделения достигается путем регулирования pH водной фазы и введения комплексообразующих реагентов.

Схема разделения катионов Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}



Методика

В делительную воронку помещают 4-5 мл дистиллированной воды и по одной капле растворов солей цинка, кадмия и ртути (II). Добавляют 2 моль/л раствор HNO_3 до pH=1-2 по универсальному индикатору и 1 мл раствора дитизона в CCl_4 . Встряхивают 3 минуты, органическую фазу сливают, а водную фазу оставляют в той же воронке. Оранжевый цвет экстракта свидетельствует о наличии ртути (II). К водной фазе, оставшейся в делительной воронке, добавляют сухой ацетат натрия до pH=4-5, несколько кристаллов тиосульфата натрия и 1 мл раствора дитизона в CCl_4 . Экстрагируют 3 минуты. Цинка дитизонат окрашивает органический слой в красный цвет. Разделяют фазы, сливая органический слой в пробирку. Для проверки наличия цинка в органической фазе экстракт обрабатывают 10 каплями 30%-ного раствора едкого натрия. В присутствии цинка водная фаза окрашивается в красный цвет (отличие цинка дитизоната от дитизонатов всех других катионов). К водной фазе, оставшейся в делительной воронке, добавляют 2-3 капли 20%-ного раствора тартрата натрия, 2-3 капли 30%-ного раствора NaOH (до pH=8-10 по универсальному индикатору) и экстрагируют, добавив 1 мл 0,002%-ного раствора дитизона в CCl_4 . Органический слой окрашивается в красный цвет.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) является одним из вариантов хроматографии, в котором сорбент помещают не в колонку, а наносят в виде тонкого слоя на пластинку.

Метод ТСХ разработан учеными Н.А.Измайловым и М.С.Шрайбер в 1938 г.

Классическая методика ТСХ включает в себя следующие операции:

1. Подготовка тонкого слоя сорбента
2. Нанесение анализируемых проб.
3. Хроматографирование в соответствующей системе растворителей (элюента).
4. Обнаружение разделенных зон (проявление).
5. Идентификация веществ на хроматограмме.

Различают два типа используемых слоев:
 Закрепленный и незакрепленный. По типу движения элюента вдоль тонкого слоя различают: восходящую, нисходящую и горизонтальную хроматографию.

Пластинки для ТСХ

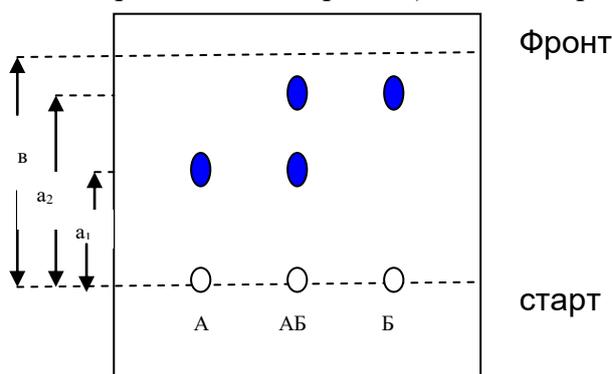
Часто используют готовые пластинки «Silufol» производства Чехии, представляющие собой алюминиевую фольгу, на которую нанесен слой сорбента.

Сорбенты

Сорбентами в ТСХ служат силикагель, окись алюминия, кизильгур и др. пористые вещества.

Хроматографирование

На расстоянии 1-1,5см от края пластинки вычерчивают карандашом (осторожно, не повреждая слой сорбента) линию старта.



На линию старта (см.рисунок) наносят, с помощью капилляра, пробы веществ А,Б и анализируемой смеси АБ и погружают пластинку в хроматографическую колонку, содержащую смесь растворителей (элюент), уровень которого не должен превышать линию старта.

Растворитель (элюент) вследствие действия капиллярных сил движется вверх вдоль тонкого слоя сорбента и переносит компоненты анализируемой смеси с различной скоростью. Вследствие различного сродства компонентов смеси к подвижной (элюент) и неподвижной (сорбент) фазе происходит их разделение на составляющие ее компоненты. Положение веществ на хроматограмме проявляется в виде пятен после опрыскивания пластинки специальным раствором-проявителем. Положение вещества на хроматограмме, выражаемое константой R_f , рассчитывается из отношения отрезков a/v .

$$R_f = \frac{a}{b}$$

а расстояние от линии старта до центра пятна
 б расстояние между линиями старта и фронта

Величина R_f представляет собой качественную характеристику вещества (компоненты смеси) в данном сорбенте и системе растворителей и зависит от ряда условий: концентрации раствора, нанесенного на линию старта, длины пробега элюента от линии старта и почти не зависит от температуры.

Для надежности идентификации веществ при определении R_f применяют метчики («свидетели»). На пластинки вместе с разделяемой смеси веществ (АБ см. рис) хромато-графируют известные вещества «свидетели» (А и Б см. рис), а положение пятен на хроматограмме выражают в виде отношения значения R_f исследуемого вещества к значению R_f свидетеля.

$$R_s = \frac{R_{f\ x}}{R_{f\ свидет.}}$$

При $R_s \approx 1$ определяемое вещество идентично со свидетелем

При нанесении растворов веществ на пластинку и хроматографировании нужно соблюдать следующие правила:

1. В сосуд наливают растворитель или систему растворителей (элюент) в таком объеме, чтобы высота уровня жидкости в колонке не превышала 1 см с тем, чтобы линия старта пластинки, на которую нанесены пробы, находились выше уровня элюента в колонке.

2. Пробы растворов наносят в виде точки с помощью капилляра. Большие количества пробы дают заниженную величину R_f , а очень малые количества слабо проявляются или вовсе не проявятся малочувствительным реагентом. На пластинке с закрепленным слоем сорбента предварительно отмечают стартовую линию на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки. Во время нанесения раствора вещества капилляром прикасаются к слою осторожно, стараясь не нарушить слой сорбента.

3. Расстояние между отдельными пробами должно быть не менее 1 см. Следующую каплю пробы наносят после того, как растворитель предыдущей капли испарится.

4. Подъем жидкости по слою сорбента не должен превышать 10-11 см, так как при большом пробеге наблюдается сильное замедление продвижения элюата и диффузия пятен и как следствие – большие колебания величины R_f .

После подъема жидкости на указанную высоту пластинку вынимают и отмечают линию фронта, затем сушат и проявляют нужным способом.

Лабораторная работа

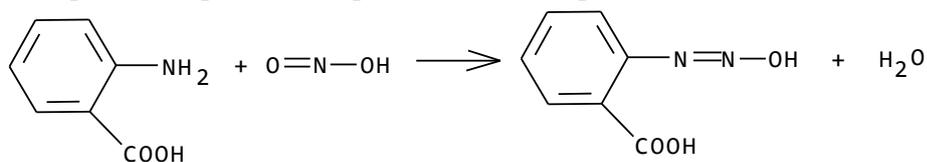
1. Колонка – стакан с притертой крышкой
2. Пластинки для ТСХ фирмы «Силуфол»
3. Хлороформ и уксусная кислота
4. Проявитель №1: 1% раствор HCl и 0,7% NaNO₂
5. Проявитель №2: 10% раствор Na₂CO₃ и 1% спиртовый раствор β-нафтола
6. Пульверизатор

Разделение и обнаружение смеси изомеров аминокислот

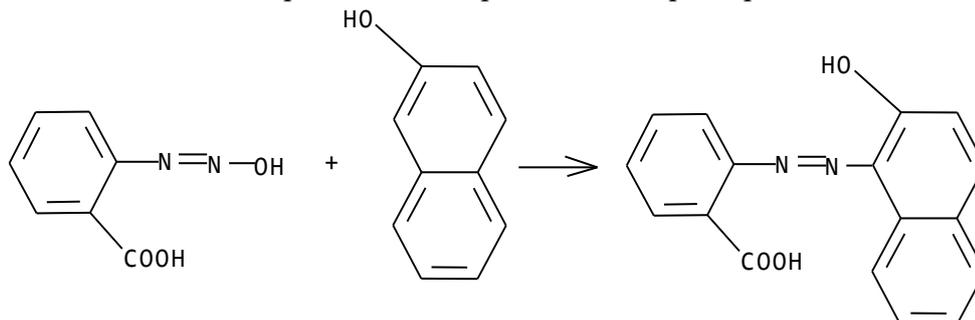
На стартовую линию пластинки наносят пробу анализируемого вещества и в 3-х других точках – «свидетели» – образцы исследуемых аминокислот. Пластинку хроматографируют в системе растворителей хлороформ-уксусная кислота (8:1,5).

После подъема растворителя на пластинке на 10-11 см пластинку вынимают из колонки, отмечают линию фронта и сушат.

Затем пластинку опрыскивают из пульверизатора смесью равных объемов 1% HCl и 0,7% NaNO₂. При этом происходит реакция diazotирования аминокислоты.



Пластинку подсушивают 10-15 минут на воздухе и опрыскивают смесью объемов 10% Na₂CO₃ и 1% спиртового раствора β-нафтола. При этом в щелочной среде происходит азосочетание с образованием окрашенных в ярко-оранжевые цвета веществ



ярко оранжевое
Сравнением величин R_f пятен в анализируемой смеси и пятен стандартных растворов идентифицируют (отождествляют) соответствующие изомеры аминокислоты (АБК)

$R_f = \text{орто АБК} = 0,912$

$R_f = \text{пара АБК} = 0,734$

$R_f = \text{мета АБК} = 0,256$

Лабораторная работа

Применяемые реактивы:

1. Фильтровальная бумага, 75г/мг², ГОСТ 6717/58
2. Раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ – 3,4г на 100мл воды
3. Раствор тиомочевины – 5г в 100мл воды
4. Ализарин
5. Диметилглиоксим
6. а) NH_4OH (конц), б) NH_4OH (10%)

Бумага, пропитанная $K_4[Fe(CN)_6]$

1. Смесь Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ,

При нанесении на эту бумагу исследуемого раствора медь образует наименее растворимое соединение $Cu_2[Fe(CN)_6]$, далее по растворимости идет $Fe_4[Fe(CN)_6]$, ионы никеля (II) не осаждаются и перемещаются к периферии.

Исследуемый раствор капилляром наносят в центр полоски бумаги. Промывают 5-10 каплями воды. Обрабатывают парами аммиака, опрыскивают диметилглиоксимом.

В центре – Cu^{++} - бурая зона, Fe^{3+} - синяя зона, Ni^{2+} - красная зона (на периферии). Напишите соответствующие уравнения химических реакций.

2. Смесь Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+}

Промывают 5 капель NH_4OH (10%). Проявляют ализарином Al^{3+}

В центре – Cu^{2+} - бурая зона, Fe^{3+} - синяя зона, Al^{3+} (в виде гидроокиси) - красная зона после проявлений (для исчезновения фиолетового оттенка надо хроматограмму осторожно подсушить).

Бумага, пропитанная тиомочевинной.

3. Смесь Ni^{2+} , Bi^{3+} , Hg_2^{2+}

При этом Hg_2^{2+} и Bi^{3+} осаждаются в виде комплексов:



темно-серый



желтый

Ионы никеля не осаждаются и находятся на периферии.

Хроматограмму промывают 3 каплями воды. Если ионы никеля (II) не проявляются, значит среда кислая. Перед проявлением обрабатывают парами NH_4OH . Проявляют диметилглиоксимом. В центре Hg_2^{2+} - серая зона, Bi^{3+} - желтая зона, Ni^{2+} - розовая. Напишите уравнения химических реакций.

Бумага, пропитанная KI.

4. Смесь Bi^{3+} , Hg_2^{2+}

Промывают водой. Зоны видны без проявления:

Ртуть – желтая (Hg_2I_2)

Висмут – черная (на периферии) (BiI_3). Напишите уравнения химических реакций.

5. Смесь Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+}

Промывают 2-3 каплями воды.

Без проявления:

Ag^+ - желтая (AgI) – в центре

Hg^{2+} - красная (HgI_2) – посередине

Bi^{3+} - черная (BiI_3) – на периферии

Запишите в тетрадь соответствующие реакции по установленной форме.

ПИКОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Пиковая хроматография, предложенная В.Б.Алесковским в 1958 году, является разновидностью осадочной бумажной хроматографии.

Сущность метода. Хроматографическую бумагу пропитывают трудно растворимым реагентом осадителем (например, осадитель ион серебра) закрепляют на бумаге пропиткой и сушкой последовательно растворами AgNO_3 и NaCl . Такой способ закрепления иона осадителя на бумаге называют импрегнацией. После сушки на линию старта с помощью капилляра наносят каплю раствора анализируемого иона, например KI . В точке соприкосновения капилляра на линии старта образуется пятно желтого цвета. При элюировании хроматографической бумаги в чашке Петри дистиллированной водой йодид ионы из капли раствора элюируются по восходящей и осаждаются импрегнированным ионом серебра образуют желтое пятно в виде пика.

Высота пика находится в прямой зависимости от концентрации вещества. Для определения концентрации иона в анализируемой пробе на линию старта наносят капли стандартных растворов анализируемого иона (см. рисунок)

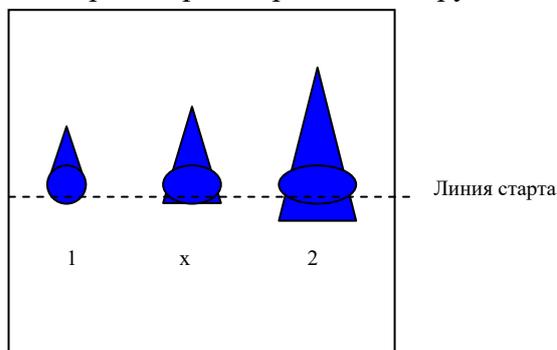


Рисунок. Пиковая хроматограмма
1,2 – пики стандартных растворов
разной концентрации

x – пик анализируемой пробы

На расстоянии 1 см от края бумаги, пропитанной спиртовым раствором диметилглиоксима, наносят тонкую линию карандашом (линия старта). На линию старта, с помощью капилляра, наносят с интервалом 1 см в виде маленьких точек контрольные (стандартные) и исследуемые растворы. Затем нижний край фильтровальной бумаги погружают в подвижную фазу, т.е. в дистиллированную воду, находящуюся в чашке Петри.

Уровень воды в чашке не должен превышать линии старта. Оставляют хроматографическую бумагу в погруженном виде под углом $80-45^\circ$ относительно уровня воды. При достижении линии фронта на 3-4 см бумагу вынимают из чашки Петри и подсушивают. Сравнением высот пиков исследуемого и стандартного раствора делают заключение о содержании никеля в пробе.

Ион Fe(II) мешающий обнаружению никеля (II) в пробирочных методах в данном методе разделяется от никеля. На хроматограмме, в точке нанесения смеси ионов Fe^{2+} и Ni^{2+} в начале образуется бесцветный участок соответствующий ионам железа (II) (т.к. в нейтральной среде Fe^{2+} не образует комплекса с реактивом Чугаева) верхняя часть пика, окрашивается в ало-красный цвет, что соответствует ионам никеля.

Результат работы записывают в журнал для практических занятий по установленной форме.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ



1. Что такое экстракция? Какие преимущества имеет экстракция по сравнению с другими методами разделения?
2. Сформулируйте законы, лежащие в основе экстракционных методов.

3. Что такое экстрагент? Назовите экстрагенты, используемые в реакциях образования дитизоната цинка, надхромовой кислоты.
4. Какие требования предъявляются к органическим растворителям, применяемым для экстракции?
5. Перечислите органические растворители, наиболее часто используемые в экстракционном анализе.
6. Какие экстракционные реагенты Вы знаете? Являются ли эти реагенты специфическими?
7. Что такое реэкстракция? Как ее выполняют?
8. Назовите основные типы экстракционных систем, имеющих наибольшее значение в анализе.
9. Каковы закономерности экстракции хелатных комплексов?
10. Что такое константа распределения и коэффициент распределения? В каких случаях эти характеристики совпадают?
11. Напишите формулу, связывающую фактор извлечения и коэффициент распределения.
12. Как повысить специфичность (избирательность) экстракционных реакций?
13. Что такое маскировка? Приведите примеры использования этого приема в экстракции.
14. Почему при проведении экстракции необходимо энергично перемешивать раствор и экстрагент?
15. Перечислите правила работы с огнеопасными и летучими жидкостями.
16. Какие адсорбенты и растворители применяются в хроматографии? Каким требованиям они должны отвечать?
17. Сущность распределительной хроматографии
18. Какая величина является качественной характеристикой веществ в бумажной и тонкослойной хроматографии? Как ее определяют?
19. В чем различие между распределительной хроматографией и экстракцией?
20. Сущность и преимущества пиковой хроматографии.
21. Как готовят фильтровальную бумагу для пиковой хроматографии?
22. В чем сущность осадочной хроматографии?
23. Как готовят фильтровальную бумагу для осадочной хроматографии, чем и как пропитывают хроматографическую бумагу?
24. Чем и как наносят пробу анализируемого раствора на хроматографическую бумагу для осадочной хроматографии?

Занятие №8. Анализ сухой соли неизвестного состава

Цель: Оценка знаний студентов по разделу III.

- Уметь:** - практически выполнять качественный анализ смеси веществ неизвестного состава;
 - оформлять результаты проделанной работы в форме протокола.

Значимость изучаемой темы.

Изучение заключительной темы в курсе качественного анализа необходимо для систематизации теоретических знаний и закрепления практических навыков, а также для изучения:

Методов определения

Гравиметрия. Комплексометрия.

Редоксиметрия.

Анализ смеси сухих солей

Получив смесь сухих солей и записав в журнал шифр соли, исследуют ее внешний вид и цвет. Присутствие в смеси кристаллов синего цвета может говорить о наличии Cr^{3+} или Cu^{2+} , розовых - Co^{2+} и Mn^{2+} , зеленых - Fe^{2+} , Ni^{2+} , желтых - Fe^{3+} . Затем анализируемую смесь делят на три части: в одной обнаруживают катионы, в другой –

анионы, третья – остается для контроля. Анализ начинают с обнаружения катионов. Исследуемая смесь должна быть прежде всего растворена.

Переведение в раствор и анализ растворимых в воде веществ.

Небольшую массу смеси обрабатывают в пробирке 15-20 каплями дистиллированной воды, в случае надобности нагревают на водяной бане. При неполном растворении проверяют, не растворяется ли вещество частично, для чего выпаривают 2-3 капли фильтрата досуха на предметном стекле. Появление налета на стекле свидетельствует о частичной растворимости смеси. Если смесь растворяется в воде нацело, приготавливают раствор и анализируют.

I. Сначала в отдельной пробе проверяют наличие катионов -s, -p, -d-элементов, прибавляя насыщенный раствор Na_2CO_3 (образование осадка). Если осадок не выпадает, то присутствуют катионы только -s-элементов.

II. По окраске раствора можно судить о наличии или отсутствии в нем окрашенных Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} -ионов.

III. Затем определяют pH раствора: а) если реакция среды щелочная, то могут присутствовать катионы I группы, а также CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, S^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- . б) если реакция среды кислая, то отсутствуют CO_3^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В процессе анализа эти выводы подтверждают соответствующими реакциями. При неполной растворимости вещества в воде анализируют раствор его водорастворимой части по схеме анализа смеси всех групп катионов.

Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в разбавленных кислотах.

Если вещество не растворимо в воде, исследуют его растворимость в кислотах. При этом поступают следующим образом.

1. Небольшую порцию вещества обрабатывают в пробирке при перемешивании 2н CH_3COOH . Наблюдают, не выделяются ли при этом газы CO_2 , SO_2 , NO_2 , что необходимо учесть в дальнейшем при анализе анионов. Если вещество на холоду не растворяется, жидкость нагревают.

2. Если вещество не растворяется в уксусной кислоте, то небольшую порцию вещества обрабатывают 2н HCl . Если вещество растворяется в HCl , то отсутствуют катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

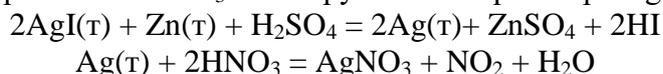
3. Если вещество не растворяется CH_3COOH и HCl , пробуют растворимость в 2н H_2SO_4 и 2н HNO_3 . Если вещество растворилось в 2н H_2SO_4 , то отсутствуют катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} .

Если вещество не растворяется в разбавленных кислотах, то проверяют растворимость в концентрированной HNO_3 или «царской водке». После растворения избыток концентрированной кислоты удаляют выпариванием, остаток растворяют в воде и анализируют. Выбрав наиболее подходящий растворитель, проводят анализ на содержание катионов по ходу анализа смеси всех групп катионов.

Переведение в раствор и анализ веществ, не растворимых в кислотах

К веществам, не растворимых в кислотах, относятся трудно растворимые AgCl , AgBr , AgI , Hg_2Cl_2 , BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 . Из трудно растворимых сульфатов PbSO_4 растворяется в 30%-ном горячем растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, а также в избытке щелочей. В полученном растворе Pb^+ обнаруживают действием K_2CrO_4 (после подкисления CH_3COOH кислотой, если в качестве растворителя применялась щелочь). Сульфаты бария и стронция переводят в карбонаты кипячением с концентрированным раствором Na_2CO_3 , растворяют в 2н CH_3COOH и анализируют. Хлорид серебра растворяют в концентрированном растворе NH_3 . Образующийся комплекс серебра с NH_3 разрушают действием концентрированной HNO_3 и AgCl , при этом снова выпадает в осадок. AgBr

частично растворяется при действии избытка концентрированного раствора NH_3 . В полученном растворе обнаруживают Ag^+ при действии HNO_3 . Йодид серебра переводят в раствор, обрабатывая раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. При кипячении в кислой среде комплекс разрушается и выпадает черный осадок Ag_2S . Бромид и йодид серебра можно разложить действием металлического Zn и H_2SO_4 при нагревании. Выделяется черный осадок серебра, который растворяют в бн HNO_3 и обнаруживают в растворе Ag^+ :



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие наблюдения и испытания предшествуют химическому анализу вещества неизвестного состава?
2. Сущность дробного и систематического анализа. Назовите преимущества каждого из них.
3. Как приготовить раствор для анализа катионов?

Занятие № 9. Измерительная посуда в титриметрии. Проверка емкости мерной посуды. Приготовление стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Цель занятия – знакомство с измерительной посудой, применяемой в титриметрическом анализе; точная и приблизительная измерительная посуда; обучение использованию посуды по цели назначения. Приготовление стандартного раствора и обучение пользованию различными выражениями концентраций раствора.



Значимость темы: знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимые для изучения последующих тем.

Титриметрический анализ:

Стандартизация растворов титранта. Определение количества кислот или оснований в растворе, а также массу или массовую долю гидролизующих солей. Количественный анализ смеси кислот или их солей.

Инструментальные методы:

Стандартизация растворов кислот и оснований. Определение массы кислот и оснований в контрольном растворе.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия	Приготовление и определение титра раствора серной кислоты. Анализ карбоновых кислот и лекарственных веществ, содержащих непредельные поликарбоновые кислоты в составе лактоновой группы.
Фармацевтическая технология	Приготовление растворов микстуры. Разбавление растворов из более концентрированных.

Самоподготовка

1. Отличия приблизительной и точной измерительной мерной посуды.
2. Разбавление раствора мерной колбы до мениска.
3. Расчет массы навески для приготовления стандартного раствора.
4. Взвешивание навески на аптечных и аналитических весах.
5. Растворение навески в мерной колбе и разбавление ее до мениска колбы.

6. Расчет точной концентрации и титра стандартного раствора по точной навеске.

Практическая работа 1
Расчет истинной емкости мерной колбы,
содержащейся в ней по массе воды

При проверке мерной посуды ее емкость определяют по массе вливаемой или выливаемой воды. Для точного определения емкости необходимо вводить три поправки:

1. На изменение плотности воды в зависимости от температуры (А);
2. на взвешивание в воздухе (Б);
3. на изменение емкости мерного сосуда в зависимости от температуры (С).

Все эти поправки вычислены и сведены в таблицу.

Температура °С	Поправка А	Поправка В	Поправка С	Сумма поправок А+В+С	1000-(А+В+С)
1	2	3	4	5	6
15	0,87	1,07	0,13	2,07	997,93
16	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80
17	1,20	1,07	0,06	2,35	997,65
18	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51
19	1,57	1,06	0,03	2,66	997,34
20	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	1,98	1,05	-0,03	3,00	997,00
22	2,20	1,05	-0,05	3,20	996,80
23	2,43	1,04	-0,08	3,39	996,61
24	2,67	1,04	-0,10	3,61	996,39
25	2,92	1,03	-0,13	3,82	996,18
26	3,18	1,03	-0,15	4,06	995,94
27	3,45	1,03	-0,18	4,30	995,70
28	3,73	1,02	-0,20	4,55	995,45
29	4,02	1,02	-0,23	4,81	995,19
30	4,32	1,01	-0,25	5,08	994,92

Значение последней графы называется кажущейся плотностью воды (ρ_{H_2O}).

1. Проверка истинной емкости мерных колб

Предположим, что хотят проверить емкость мерной колбы емкостью 250 см³. Тщательно вымыв и высушив колбу, помещают ее на левую чашу технических весов и рядом на ту же чашу кладут разновески соответственно номинальной емкости, т.е. "250 г. точно", уравнивают весы какой-либо тарой (дробью, разновесками из другого набора и т.д.). Когда равновесие достигнуто, весы арретируют и, не трогая тары, снимают с левой чаши весов разновески и колбу.

Колбу наполняют до метки дистиллированной водой, после чего обтирают ее снаружи полотенцем. Затем снова ставят колбу на левую чашу весов и уравнивают их, помещая нужное количество мелких разновесок на правую или на левую чашу весов, смотря по тому, которая из них легче. Допустим, на левую чашу весов положено 0,45 г. Это значит, что вода, находящаяся внутри колбы, весит на 0,45 г меньше, чем разновески, которые находились на этой чаше. Таким образом, масса воды равна 250 - 0,45 = 249,55 г. Далее измеряют температуру воды в колбе, которая, допустим, равна 24°. Отсюда

действительная емкость колбы будет равна величине массы воды с прибавкой -1/4 части поправки из таблицы, отвечающей 24°C

$$V_{\text{ист}} = 249,55 + \frac{3,61}{4} = 250,45 \text{ см}^3 \quad \text{или} \quad V_{\text{ист}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{249,55}{0,9964} = 250,45$$

Таким образом, поправка к номинальной вместимости колбы будет равна 250,45 см³. Тот же результат можно получить при решении следующей пропорции:

1000 см³ воды весит – 996,4 г

X мл – 249,55 г.

$$X = \frac{249,55 \cdot 1000}{996,42} = 250,45 \text{ см}^3$$

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

К методу нейтрализации относятся все определения, в основе которых лежит реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Метод нейтрализации позволяет количественно определить кислоту титрованием раствора щелочи (*алкалиметрия*) или количество щелочи титрованием растворов кислот (*ацидиметрия*) или другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и основаниями в водных растворах (соли аммония, карбонаты и т.п.).

Кислотно – основное титрование

Метод, основанный на реакции нейтрализации, называется кислотно-основным титрованием. По применяемому титранту метод делится на два вида:

	Метод титрования	Титрант	Стандарт	Определяемые вещества
1	Алкалиметрия	Щелочь	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кислоты и гидролизующие по катиону соли
2	Ацидиметрия	Кислота	Na_2CO_3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Щелочи и гидролизующие по аниону соли

Реактивы:

1. Перекристаллизованная щавелевая кислота.
2. Дистиллированная вода.

Лабораторная работа 1

Приготовление 250 см³ 0,1 н раствора щавелевой кислоты и расчет его нормальности

Расчет навески (расчет приближенный)

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{ММ}}{2} = \frac{126}{2} = 63$$

$$a = \frac{N \cdot W \cdot E}{1000} = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 63}{1000} = 1,6 \text{ г}$$

На аптечных весах отвешивают около 1,6 г щавелевой кислоты, переносят в сухой бюкс с известной массой и взвешивают бюкс с веществом на аналитических весах (m_1). Щавелевую кислоту переносят через воронку в мерную колбу емкостью 250 см³, взвешивают бюкс с остатками вещества (m_2). Точную навеску (рассчитанную по разности $m_1 - m_2$), растворяют в малом количестве воды, затем объем воды в мерной колбе доводят до метки и тщательно перемешивают. Готовый раствор переливают в чистую склянку, предварительно ополоснув ее небольшой порцией приготовленного раствора, и маркируют.

Нормальность приготовленного раствора рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{W \cdot \text{Э}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

Нормальность и титр раствора выражают четырьмя значащими цифрами.

Контрольные вопросы

- 1.Смысл поправок А, В, С, используемых при определении истинного объема точной и измерительной посуды.
- 2.Понятие о видах титриметрического анализа.
- 3.Кислотно-основное титрование.
- 4.Установочные вещества и требования, предъявляемые к ним.
- 5.Приготовление растворов стандартов и титрантов.

Ситуационные задачи

1. Можно ли готовить стандартный раствор, растворив его точную навеску в обычной склянке в дистиллированной воде, измеренной цилиндром, если нет, то почему?
2. Что делать, если при разбавлении водой уровень мениска жидкости в мерной колбе превысил ее метку?

Укажите последовательность приготовления стандартного раствора (блиц-игра)

№	Сущность работы	Последовательность	Правильный ответ	Ошибка
1	Взвешивание стаканчика на технических весах.			
2	Перевод навески в мерную колбу.			
3	Расчет навески.			
4	Взвешивание навески на аптечных весах.			
5	Расчет нормальной концентрации раствора.			

6	Взвешивание стаканчика с порошком на аналитических весах.			
7	Навеску сначала растворяют и доводят до метки, перемешивают.			
8	Остаток навески в стаканчике взвешивают на аналитических весах.			
9	Небольшим объемом (5-10 мл), приготовленного в мерной колбе раствора, ополаскивают чистую склянку, куда переливают готовый раствор из мерной колбы.			
10	Маркируют.			

Занятие № 10. Приготовление рабочих растворов NaOH и H₂SO₄.

Цель занятия – приготовление рабочих растворов NaOH, H₂SO₄ для алкали- и ацидиметрического титрования. Решение типовых задач по теме.

Значимость темы: знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимые для изучения последующих тем.

Кислотно-основное титрование:

Определение массового содержания щелочи в контрольном растворе по ацидиметрическому титрованию, а также массовую долю хлорида аммония в сухом препарате.

Инструментальные методы:

Определение массы кислоты потенциометрическим методом.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия	Анализ неорганических веществ (карбоновые кислоты и их соль).
Фармацевтическая технология	Концентрированные растворы. Приготовление микстуры из сухих веществ.

Целевые задачи

1. Приготовление 0,1 н раствора серной (или хлористоводородной) кислоты путем разбавления более концентрированного раствора известной концентрации.
2. Приготовление 0,1 н раствора едкого натрия путем разбавления более концентрированного раствора известной концентрации.

Задания для самоподготовки:

К занятию необходимо знать:

1. Основы титриметрического анализа. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
2. Смысл стандартизации. Закон эквивалентов – как теоретическая основа

титриметрического анализа. Его математическое выражение.

3. Установочные (исходные вещества) метода нейтрализации, требования, предъявляемые к ним. Понятие об эквиваленте. Фактор эквивалентности и расчет грамм-эквивалента веществ.
4. Точка эквивалентности и точка конца титрования.
5. Теория индикаторов.
6. Кривые титрования.

Лабораторная работа 2

Приготовление 0,1 н 200 см³ рабочего раствора щелочи для алкалометрического титрования

Щелочи не отвечают требованиям, предъявляемым к установочным веществам, потому что они сильно поглощают влагу и углекислый газ из точной навески. Рабочий раствор NaOH готовят разбавлением более концентрированного раствора с известной плотностью, измеренной ареометром и соответствующей данной плотности процентной концентрации (из табл. 18 на стр. 156 справочника Лурье). Расчет объема (навески) раствора проводят по формуле 3 стр. 4.

Вычисляют объем добавляемой воды:

$$V_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 40 \cdot 200 \cdot 100 / 1000 \cdot d \cdot \% \\ V_{\text{H}_2\text{O}} = 200 - V_{\% \text{NaOH}}$$

Ход работы:

Измерив *цилиндром* объем крепкого раствора щелочи, переносят в чистую *склянку*. Рассчитанный *объем воды измеряют цилиндром*, добавляют в склянку с щелочью, закрыв крышку, перемешивают и маркируют.

Лабораторная работа 3

Приготовление 0,1 н 100 см³ рабочего раствора серной кислоты для ацидиметрического титрования

Концентрированная серная кислота гигроскопична, не отвечает требованиям к стандартным веществам, поэтому ее раствор приближенной концентрации так же готовят из более концентрированного раствора. Объем исходного (крепкого) раствора H₂SO₄ рассчитывают по формуле.

Необходимый объем воды рассчитывают по формуле:

$$V_{\% \text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \cdot 100 \cdot 49 \cdot 100 / 1000 \cdot d \cdot \% \\ V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - V_{\% \text{H}_2\text{SO}_4}$$

Ход работы:

Измерив плотность исходного, концентрированного раствора ареометром из таблицы 18-Б стр. 147, находят соответствующую ей процентную концентрацию и вычисляют по вышеприведенной формуле нужный объем. Рассчитанные объемы кислоты и воды смешивают в чистой склянке, закрыв крышку, перемешивают, маркируют.

Контрольные вопросы

1. Интервал ($\Delta p\text{H}_{\text{Ind}}$) pH изменения окраски индикатора и показатель титрования индикатора – $p\text{T}_{\text{Ind}}$?
2. Скачек титрования $\Delta p\text{H}$, точка эквивалентности и точка pH в конце титрования (К.Т.Т.)?
3. Правило выбора индикатора.
4. Значимость построения и анализа кривой титрования.

Ситуационные задачи

1. Напишите измерительную посуду, используемую при приготовлении рабочих (титрантов) приближенной концентрации и стандартных растворов.
2. Укажите цвета индикаторов метилоранжа и фенолфталеина при $\text{pH}=3; 7; 9$.
3. Рассчитайте титр соответствия щелочи по серной кислоте.

Укажите последовательность приготовления рабочего раствора титранта H_2SO_4 (блиц-игра)

№	Сущность работы	Последовательность	Правильный ответ	Ошибка
1	Измерение рассчитанного объема крепкого раствора H_2SO_4 с известной плотностью и процентной концентрацией.			
2	Расчет объема концентрированного раствора.			
3	Чистка склянки для приготовления раствора.			
4	Расчет объема воды, которое необходимо смешать с измеренным цилиндром концентрированным раствором H_2SO_4 .			
5	Сливание концентрированного раствора H_2SO_4 , измеренного цилиндром, в склянку с водой.			
6	Маркировка склянки с готовым раствором.			
7	Сливание измеренного цилиндром нужного объема воды в приготовленную чистую склянку.			
8	Перемешивание.			

Занятие № 11. Стандартизация растворов NaOH и H_2SO_4 . Определение массы Na_2CO_3 и NaHCO_3 в контрольном растворе.

Цель занятия – стандартизация рабочих растворов NaOH , H_2SO_4 для алкали- и ацидиметрического титрования. Научить определять количество карбонатов и гидрокарбонатов в смеси методом ацидиметрического титрования с применением двух индикаторов.

Значимость темы: знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимые для изучения последующих тем.

Кислотно-основное титрование:

Определение массового содержания щелочи в контрольном растворе по ацидиметрическому титрованию, а также массовую долю хлорида аммония в сухом препарате.

Комплексиметрическое титрование:

Определение общей жесткости воды.

Инструментальные методы:

Методы кондуктометрического и амперометрического титрования.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия

Количественный анализ бикарбоната и салицилата натрия, а также анализ карбоновых кислот и их солей.

Целевые задачи

1. Определение массы смеси солей карбонатов и бикарбонатов ациди-метрическим титрованием, используя разные индикаторы.
2. Определение массы NaOH и Na₂CO₃ ацидиметрическим титрованием смеси их растворов.

Задачи для самоподготовки:

1. Сущность кривой титрования смесей карбонатов с сильной кислотой.
2. Связь между показателем титрования и рТ_{Ind} индикатора и значений рН скачка титрования.
3. Способы титрования слабых кислот (H₃PO₄, H₃BO₃, H₂CO₃).
4. Сущность и виды индикаторных ошибок, объемные ошибки титрования.

Лабораторные работы

Реактивы:

1. Индикаторы кислотно-основного титрования.
2. Титрованный раствор кислоты.
3. Дистиллированная вода.

Мерная посуда:

1. Бюретки V=25,00 см³.
2. Колбы для титрования V=50 см³.

Лабораторная работа 4

Стандартизация приготовленного раствора едкого натра по раствору щавелевой кислоты

Основная реакция: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Вточка эквивалентности рН раствора будет определять соль NaC₂O₄, имеющая, вследствие гидролиза, слабо-щелочную среду (по расчету рН=8,37). Это означает, что титрование следует проводить в присутствии кислотно-основного индикатора, имеющего показатель титрования, близкий к 8,37. Таким индикатором является фенолфталеин (рТ - 9).

В колбу для титрования отмеривают пипеткой Мора 10,00 мл щавелевой кислоты, прибавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором едкого натра до появления устойчивой (в течение 30 с) слабо-розовой окраски.

ПОМНИТЬ! Пипетку и бюретку перед работой ополоснуть теми растворами, которыми они будут наполняться. Соблюдать меры предосторожности при пользовании пипеткой Мора.

Титрование повторяют 3 раза, каждый раз доливая бюретку раствором до нулевой отметки. Объемы титранта при параллельных титрованиях не должны различаться между собой более, чем на 0,05 мл. В противном случае количество титрований увеличивают.

Результаты титрования записывают в таблицу:

№ п/п	Объем раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ см^3	Объем раствора NaOH см^3
1.	10,00	
2.	10,00	
3.	10,00	

Точную нормальность раствора едкого натра рассчитывают по формуле (расчет точный), т.е. результаты расчета записывают с четырьмя значащими цифрами:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}}} \text{ г} \cdot \text{экв/дм}^3$$

Для расчета (здесь и дальше) используют V_{NaOH} – среднее из трех определений.

Титр раствора NaOH рассчитывают по формуле (расчет точный):

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaOH}}}{1000} \text{ г/см}^3$$

Лабораторная работа 5

Стандартизация приготовленного раствора серной кислоты по раствору едкого натра

Основная реакция: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

В точке эквивалентности среда раствора будет нейтральной (рН-7). Это означает, что титрование можно проводить при любом индикаторе, рТ которого попадает в область скачка титрования (рН от 4 до 10). В таких случаях предпочитают использовать индикаторы, рТ которых лежит ниже 7, т.к. такие индикаторы не чувствительны к углекислоте воздуха.

В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,00 мл раствора едкого натра, прибавляют 1-2 капли метилоранжа и титруют раствором серной кислоты до перехода желтой окраски в абрикосовую. Для лучшего улавливания перехода окраски рекомендуется использовать "свидетель" – (40 мл водопроводной воды и 1-2 капли метилоранжа). Следует титровать до того момента, когда окраска анализируемого раствора станет чуть розовее свидетеля. Титрование проводят не менее 3-х раз. Результаты заносят в таблицу:

№ п/п	Объем раствора NaOH см^3	Объем раствора H_2SO_4 см^3
1.	10,00	
2.	10,00	
3.	10,00	

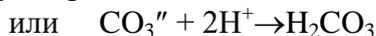
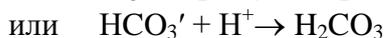
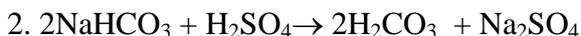
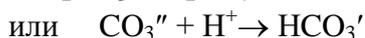
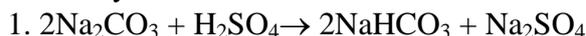
Точную нормальность и титр раствора серной кислоты рассчитывают по формуле (расчеты точные)

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \text{ г} \cdot \text{экв/дм}^3; \quad T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} \text{ г/см}^3$$

Лабораторная работа 6

Определение граммowego содержания карбоната и бикарбоната натрия при их совместном присутствии

Сущность определения этой смеси заключается в том, что карбонаты титруются кислотой в две ступени



Окончание первой ступени титрования фиксируется фенолфталеином (рН NaHCO_3 – 8,35); окончание второй ступени – метилоранжем (рН H_2CO_3 – 4,0). Как видно из приведенных реакций, на полную нейтрализацию Na_2CO_3 (титрование до H_2CO_3) расходуется ровно в 2 раза больше кислоты, чем на титрование карбоната до бикарбоната.

Сравни: $\text{CO}_3'' + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3'$ при использовании фенолфталеина



т.е., при фенолфталеине оттитровывается половина карбоната. Что касается соли NaHCO_3 , то она титруется в одну ступень до H_2CO_3 в присутствии метилоранжа. Таким образом, при титровании смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 в присутствии фенолфталеина оттитровывается половина Na_2CO_3 . Предположим, что при этом израсходовано V_1 см³ кислоты. При дальнейшем титровании в присутствии метилоранжа оттитровывается вторая половина карбоната и весь бикарбонат. Предположим, что на все титрование с обоими индикаторами израсходовано V_2 см³ кислоты. Из них $2V_1$ израсходовано на титрование карбоната и $V_2 - 2V_1$ на титрование бикарбоната.

Ход работы:

К задаче, содержащей смесь карбонатов и бикарбонатов прибавляют 2 капли фенолфталеина и титруют рабочим раствором кислоты до ее обесцвечивания (отмечают объем V_1). Затем в этот же раствор прибавляют 1 каплю метилоранжа, и, не доливая бюретку, продолжают титрование до перехода желтой окраски раствора в абрикосовую (отмечают объем V_2). Граммовое содержание Na_2CO_3 и NaHCO_3 в смеси вычисляют по формулам (расчет точный):

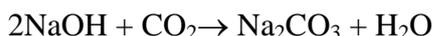
$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 2\bar{V}_{1\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}, \quad \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{мм}/2$$

$$m_{\text{NaHCO}_3} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{NaHCO}_3} \cdot (\bar{V}_2 - 2\bar{V}_1)_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}, \quad \mathcal{E}_{\text{NaHCO}_3} = \text{мм}$$

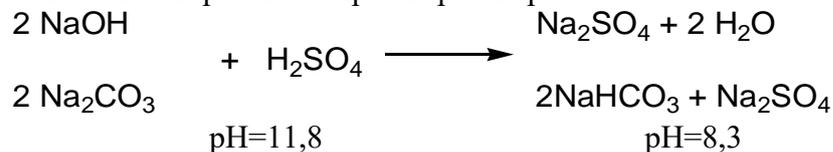
Лабораторная работа 7

Определение массовой доли натрия гидроксида и натрия карбоната в смеси

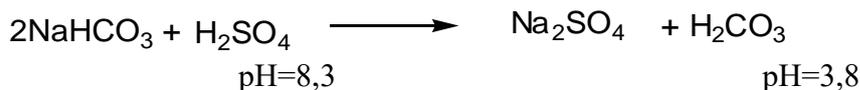
Известно, что щелочные растворы способны поглощать углекислый газ из воздуха с образованием карбонатов:



Поэтому щелочи часто содержат примеси карбонатов. Определение щелочи и карбонатов при их совместном присутствии проводят ацидиметрическим методом с двумя индикаторами: фенолфталеином (рТ=9) и метиловым оранжевым (рТ=4). Вначале оттитровывают всю щелочь и карбонат до бикарбоната по фенолфталеину до исчезновения розовой окраски раствора



Объем кислоты израсходованный на титрование с фенолфталеином – V_1 . Затем в раствор прибавляют индикатор метиловый оранжевый и оттитровывают бикарбонат до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую:



Объем кислоты израсходованный на титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым – V_2 .

Объем кислоты израсходованный для полного титрования карбонатов в смеси равен $2(V_2 - V_1)$. Исходя из этого, объем кислоты израсходованный на титрование щелочи равен:

$$V_2 - 2(V_2 - V_1) = V_2 - 2V_2 + 2V_1 = 2V_1 - V_2$$

Ход работы:

К заданному раствору содержащему натрия гидроксида и натрия карбоната прибавляют 8-10 капель индикатора фенолфталеина и титруют стандартным раствором кислоты до обесцвечивания раствора. Затем к этому раствору добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и не доливая кислоты в бюретку, продолжают титровать до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Титрование повторяют 2-3 раза и полученные результаты записывают в таблицу.

№	$V_1 \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{ см}^3$	$V_2 \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{ см}^3$	$2(V_2 - V_1) \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{ см}^3$	$2V_1 - V_2 \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{ см}^3$
1				
2				
3				

$$\% \text{NaOH} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{Э}_{\text{NaOH}} \cdot (2V_1 - V_2)_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} \quad \text{Э}_{\text{NaOH}} = \text{MM}$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{Э}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 2(V_2 - V_1)_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} \quad \text{Э}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{MM}/2$$

Контрольные вопросы

1. Количественное определение раствора Na_2CO_3 можно титровать с помощью одного или двух разных индикаторов. В каком случае титрования ошибок титрования будет меньше?
2. Объясните метод обратного титрования.
3. Положение точки эквивалентности в скачке титрования?
4. Какие вещества нельзя определить прямым титрованием в методе кислотно-основного титрования?

Ситуационные задачи

1. Выбрать титрант и индикатор для количественного анализа раствора соли Na_2HPO_4 .
2. Ход работы определения раствора сильной кислоты.
3. Рассчитайте титр соответствия HCl по KOH .
4. Как определить массу Na_2CO_3 , содержащуюся в щелочи?

Образцы пятого тестового контроля

1. Какой закон является основой титриметрического анализа?

- A. Закон эквивалентов.
- B. Закон постоянства состава.

- С. Закон молярных отношений.
- Д. Закон весовых отношений.
- Е. Закон сохранения массы.

2. Концентрация титрантов выражается различными способами, подберите определение выражения молярной концентрации.

- А. Число молей вещества в 1 литре раствора.
- В. Масса вещества в граммах в 1 дм^3 раствора.
- С. Число эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.
- Д. Масса определяемого вещества в граммах, взаимодействующая с 1 см^3 титранта
- Е. Масса определяемого вещества в граммах, взаимодействующая с 100 г твердого образца.

3. Для проведения анализа титриметрическим методом необходимо наличие:

- А. Мерной посуды для точного отмеривания объемов
- В. Мерной посуды для отмеривания объемов приближенной точности
- С. Индикаторов или приборов для фиксирования точки конца титрования
- Д. Титрантов
- Е. Всего вышеперечисленного

4. В качестве индикаторов в методах кислотно-основного титрования применяют вещества:

- А. реагирующие на изменение рН среды
- В. изменяющие строение и окраску в зависимости от рН среды
- С. изменяющие окраску в процессе титрования.
- Д. по разному окрашенные в различных средах
- Е. ионная и молекулярная формы которых окрашены по разному не зависимо от рН

5. Указать стандарты кислотно-основного титрования.

- 1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 2. NaCl 3. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- А. 2,3,4 В. 1,2,3 С. 4,5,6. Д. 1,3,5 Е. 2,3,6

6. Указать вещества, растворы которых могут быть применены в качестве титранта в ацидометрии.

- 1. H_2SO_4 2. HCl 3. NaOH 4. KOH 5. NH_4OH 6. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- А. 2,3 В. 1,2 С. 3,4 Д. 5,6 Е. 4,5

7. Как можно подобрать индикатор для кислотно-основного титрования:

- А. рТ индикатора должен находится в пределах скачка титрования
- В. рТ индикатора должен находится за пределами скачка титрования
- С. рТ должно совпадать со значением рН титранта
- Д. рТ индикатора не должно совпадать со значением рН титранта в точке эквивалента
- Е. Можно использовать любой индикатор для кислотно-основного титрования

8. Укажите расчётную формулу навески для приготовления стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- А. $N \cdot \Delta / W \cdot 1000$
- В. $W \cdot N \cdot \Delta / 1000$
- С. $W \cdot \Delta / N \cdot 1000$
- Д. $\Delta \cdot 1000 / W \cdot N$
- Е. $N \cdot \Delta \cdot 1000 / W$

9. Приготовление 300мл 0,1 N раствора серной кислоты из более концентрированного раствора.

- А. Рассчитанный объем кислоты отмеривают цилиндром, наливают в мерную колбу, разбавляют водой до 300 см^3 , перемешивают

- В. Рассчитанный объем кислоты измеряют пипеткой, переносят в склянку, разбавляют водой до 300 см³, перемешивают
- С. Рассчитанный объем кислоты отмеривают цилиндром, наливают в склянку и доливают до 300 см³ дистиллированной водой
- Д. Рассчитанный объем кислоты измеряют пипеткой, переносят в мерную колбу, разбавляют водой до 300 см³, перемешивают
- Е. А и Д

10. Стандартизация приготовленного 0,1 N раствора едкой щелочи.

- А. Титруют раствор щелочи раствором щавелевой кислоты, индикатор метилоранж
- В. Титруют раствор щавелевой кислоты раствором щелочи индикатор фенолфталеин
- С. Титруют раствор щелочи раствором серной кислоты, индикатор метилоранж
- Д. Титруют раствор серной кислоты раствором щелочи, индикатор метилоранж
- Е. Титруют раствор щелочи раствором щавелевой кислоты, индикатор метилоранж

11. Расчет N и T раствора NaOH проводят по формулам.

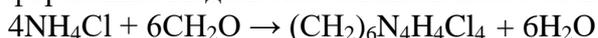
- А. $N_{щ} = N_K \cdot V_{щ} / V_K$ $T_{щ} = N_{щ} \cdot Э_{щ} / 1000$
- В. $N_{щ} = V_K \cdot Э_{щ} / V_{щ}$ $T_{щ} = N_K \cdot Э_{щ} / 1000$
- С. $N_{щ} = N_K \cdot V_K / V_{щ}$ $T_{щ} = N_{щ} \cdot Э_{щ} / 1000$
- Д. $N_{щ} = V_{щ} \cdot Э_{щ} / 1000$ $T_{щ} = N_{щ} \cdot 1000 / Э_{щ}$
- Е. $N_{щ} = V_K \cdot Э_{щ} / 1000$ $T_{щ} = N_K \cdot Э_{щ} / 1000$

12. Определение солей аммония проводят:

- А. Методом прямого титрования раствором щелочи
- В. Методом обратного титрования, используют два титранта: формальдегид и HCl
- С. Методом заместительного титрования, титрант щелочь
- Д. Методом заместительного титрования, титрант соляная кислота
- Е. Методом прямого титрования раствором соляной кислоты

Занятие № 12. Определение массовой доли NH₄Cl в сухом препарате

Сущность метода заключается в том, что при добавлении к соли аммония избытка формалина выделяется эквивалентное количество соляно-кислой соли уротропина:



Согласно протолитической теории образуется солянокислая соль уротропина.

Выделившуюся солянокислую соль уротропина (заместитель) титруют раствором щелочи

$$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_4\text{Cl}_4 + 4\text{NaOH} \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$$

В связи с этим количество израсходованной щелочи эквивалентно количеству определяемой соли аммония.

Подобное титрование называется заместительным титрованием.

Ход работы:

Из препарата (NH₄Cl) готовят 250 см³ 0,1 н раствора. Рассчитывают навеску по формуле (расчет приближенный):

$$a_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{N \cdot W \cdot Э}{1000} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 53}{1000} = 1,3 \text{ г}$$

Около 1,3 г NH₄Cl отвешивают на аптечных весах, переносят в сухой бюкс и взвешивают на аналитических весах (m₁). Навеску с помощью воронки переносят в мерную колбу емкостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, после чего

уровень воды доводят до метки, перемешивают. Взвешивают на аналитических весах бюкс с остатками вещества (m_2). По разности $m_1 - m_2$ определяют точную навеску хлорида аммония, растворенной в мерной колбе 250,00 см³.

В колбу для титрования вносят 3 см³ 10% формалина, измеренные цилиндром, затем с помощью пипетки Мора аликвотную часть (10,00 см³) приготовленного раствора NH₄Cl. Смесь тщательно перемешивают, дают постоять ~3 мин, добавляют 2 капли индикатора фенолфталеина (ф/ф) и титруют рабочим раствором NaOH до слабого розового окрашивания. Титрование повторяют 5 раз. Результаты титрования и расчетов % NH₄Cl, вычисленные по формуле, заносят в таблицу:

$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \Xi_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot 100 \cdot W_{\text{разб}}}{1000 \cdot V_{\text{алк.}} \cdot a}$$

№	V _{NaOH}	% NH ₄ Cl	$\bar{\%}\text{NH}_4\text{Cl}$	$\Delta = \% - \bar{\%}_n$	Δ^2	$\Sigma \Delta^2$
1						
2						
3						
4						
5						

Расчет результатов доверительного интервала проводят по следующему алгоритму:

1. Среднеквадратичное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$$

n – количество титрования

2. Среднеквадратичная ошибка:

$$\sigma\% = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

3. Доверительный интервал:

$$E\alpha = \sigma\% \cdot t_\alpha$$

t_α - нормальное отклонение от средней величины (коэффициент Стьюдента) находят из таблицы критерий Стьюдента для столбца с вероятностью 0,95:

K=n-1	α					
	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1	1,00	1,96	6,31	12,71	63,66	636,62
2	0,82	1,34	2,92	4,30	9,92	31,60
3	0,76	1,25	2,35	3,018	5,84	12,94
4	0,74	1,19	2,13	2,78	4,60	8,61
5	0,73	1,16	2,01	2,57	4,03	6,86
6	0,72	1,13	1,94	2,45	3,71	5,60
7	0,71	1,12	1,89	2,36	3,50	5,40
8	0,70	1,11	1,86	2,31	3,55	5,04
9	0,70	1,00	1,83	2,26	3,25	4,78
10	0,70	1,09	1,81	2,23	2,17	4,59
20	0,69	1,06	1,72	2,09	2,84	3,85
30	0,68	1,05	1,70	2,04	2,75	3,65
60	0,68	1,05	1,67	2,00	2,66	3,46
120	0,68	1,04	1,66	1,98	2,62	3,31

Доверительный интервал средней величины:

$$\overline{\% \text{NH}_4\text{Cl}} \pm E_\alpha$$

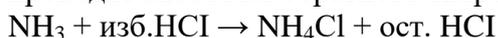
4. Относительная ошибка:

$$\text{Ошибка отн.} = \frac{E_\alpha}{\%} \cdot 100$$

Лабораторная работа 8

Определение массовой доли аммиака в растворе

Аммиак является летучим веществом, поэтому определение его содержания в растворе проводят способом обратного титрования по следующим реакциям:



Согласно протолитической теории образуется солянокислая соль аммония. Остаток кислоты титруют по обратному титрованию со щелочью.

Ход работы:

В колбу для титрования вносят с помощью пипетки Мора аликвотную часть (10,00 мл) исследуемого раствора аммиака и тут же прибавляют к нему из бюретки избыток 20,00 мл стандартного раствора HCl. Смесь тщательно перемешивают, добавляют 2 капли индикатора метилового оранжевого (м.о) и титруют стандартным раствором NaOH до перехода красной окраски в желтую. Результаты титрования вычисляют по формуле:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{\text{ЭNH}_3 (N \cdot V_{\text{HCl}} - N \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot 100}{1000 \cdot 10,00}$$

$$\text{ЭNH}_3 = \text{MM}$$

Лабораторная работа 9

Определение массовой доли уксусной кислоты в растворе

В основе данного определения лежат следующие реакции:



Ход работы:

В колбу для титрования вносят с помощью пипетки Мора 10,00 мл исследуемого раствора уксусной кислоты. Затем к раствору прибавляют избыток 20,00 мл стандартного раствора NaOH. Смесь тщательно перемешивают, добавляют 8-10 капли индикатора фенолфталеина и титруют стандартным раствором HCl до обесцвечивания раствора. Результаты титрования вычисляют по формуле:

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{\text{ЭCH}_3\text{COOH} (N \cdot V_{\text{NaOH}} - N \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot 100}{1000 \cdot 10,00}$$

$$\text{ЭCH}_3\text{COOH} = \text{MM}$$

Контрольные вопросы

1. Возможно ли определение слабых кислот и оснований прямым титриметрическим определением?
2. Виды кислотно-основных индикаторов.
3. Применение кислотно-основного заместительного титрования.
4. Вычисление процентного содержания NH_4Cl в навеске.
5. Применение кислотно-основного обратного титрования.

Ситуационные задачи

1. Выберите титрант и индикатор для титрования растворов цианистого калия.
2. Индикаторные ошибки, причины возникновения, способы устранения.
3. Почему в титриметрии не используют титрование слабых кислот с растворами слабых оснований?
4. Рассчитайте титр соляной кислоты по стандарту $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Количественное определение NH_4OH в контрольном растворе «Вертушка»

№	Сущность работы	Последовательность	Правильный ответ	Ошибка
1	Титрант			
	а) KOH б) H_2SO_4			
2	Метод титрования			
	а. Алкалиметрия б. Ацидиметрия			
3	Титрант			
	а. В бюретке б. В колбе титрования			
4	Индикатор			
	а. Метилоранж б. Фенолфталеин			
5	Изменения окраски индикатора			
	а. Желтый – оранжевый			
	б. Бесцветный – розовый			
	в. Розовый – бесцветный д. Красный – желтый			
6	Расчет массы NH_4OH			
	а) $m_{\text{NH}_4\text{OH}} = T_{\text{B/A}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{OH}}$			
	б) $m_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{\Theta_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot N \cdot V}{1000}$			
	в) $M_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{\Theta_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1000}$			

Занятие № 13. Перманганометрия. Приготовление и стандартизация раствора KMnO_4 . Определение массы Fe(II) в растворе соли Мора. Решение задач.

Цель занятия – проверка знаний студентов по 5 главе рубежной письменной контрольной работы. Сущность перманганометрического титрования, приготовление и стандартизация раствора KMnO_4 . Зная протекание закономерностей окислительно-восстановительных реакций, научить студентов определению восстановителей методом перманганометрии биологических и санитарно-гигиенических объектов, а также

лекарственных препаратов.

Значимость темы: многие биохимические процессы, протекающие в живом организме, являются окислительно-восстановительными процессами. Используя высокое окислительное свойство перманганата калия его можно применять при определении восстановителей. Определение массы железа (II) и массовой доли H_2O_2 методом перманганатометрического титрования. Знание теории и практические навыки по лабораторным занятиям необходимы для изучения последующих тем.

Редоксиметрическое титрование:

Количественный анализ окислителей или восстановителей.

Инструментальные методы:

Изучение методов титрования полярографии и кулоно-амперометрии количественного анализа.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия

Приготовление раствора титранта и определение титра раствора (KMnO_4).

Анализ неорганических веществ (перекись водорода, соединения железа (II)).

Токсикологическая химия

Количественное определение восстановителей в биологическом материале.

Целевые задачи

1. Приготовление 0,1 н раствора перманганата калия путем разбавления 5% раствора.
2. Стандартизация раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты.

Задачи для самоподготовки:

1. Основные окислители и восстановители.
2. Основные понятия стандартного и реального потенциала редокс-пары. Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции на основе их стандартных потенциалов.
3. Классификация методов редоксиметрического титрования.
4. Требования, предъявляемые к окислительно-восстановительным реакциям.
5. Индикаторы редоксиметрического титрования.

Лабораторные работы

Реактивы:

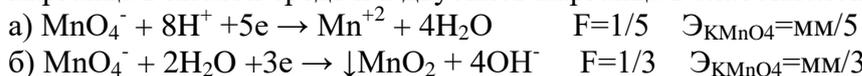
1. 5% раствор KMnO_4 .
2. 2 н раствора H_2SO_4 .
3. Раствор щавелевой кислоты.
4. Дистиллированная вода.
5. (1:4) раствор H_2SO_4 .
6. 3% раствор H_2O_2 .

Мерная посуда:

1. Цилиндры $V=20\text{см}^3$, $V=10\text{см}^3$, $V=100\text{см}^3$.
2. Бюретки $V=25,00\text{ см}^3$.
3. Колбы для титрования.
4. Пипетка Мора $V=10,00\text{ см}^3$.

Перманганатометрия

Перманганатометрия – метод оксидиметрии, при которой в качестве титранта применяют раствор перманганата калия. Окислительная способность раствора перманганата объясняется восстановлением иона перманганата в катион двухвалентного марганца в кислой среде и в двуокись марганца в слабокислой и нейтральной средах.



Ион перманганата окрашен в красно-фиолетовый цвет, ион двухвалентного марганца бесцветен. Если раствор перманганата постепенно прибавлять к раствору восстановителя, то перманганат обесцвечивается. Избыточная капля перманганата окрашивает раствор в розовый цвет. Поэтому перманганатометрия является безиндикаторным методом. Из схемы восстановления перманганата калия видно, что потенциал системы сильно зависит от pH раствора.

Рабочий раствор KMnO_4

Установочное вещество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Раствор щавелевой кислоты готовят по точной навеске, а раствор перманганата калия – сначала приблизительно нужной нормальности из сухого препарата или из заранее приготовленного более концентрированного раствора, а затем точную нормальность его устанавливают по титрованному (стандартизируют) раствору щавелевой кислоты.

Лабораторная работа 1

Приготовление 150 см³ 0,1н раствора перманганата калия из 5% раствора ($\rho=1$)

Расчет приближенного объема 5% раствора KMnO_4 для приготовления раствора проводят по формуле:

$$V_{5\% \text{ KMnO}_4} = \frac{0,1 \cdot 150 \cdot 32 \cdot 100}{1000 \cdot 5 \cdot 1} = 9,6 \text{ см}^3 \approx 10 \text{ см}^3$$

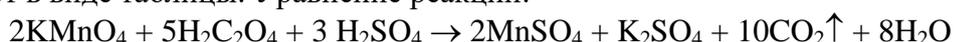
$$V_{\text{воды}} = 150 - 10 = 140 \text{ см}^3$$

Отмеренные с помощью цилиндра 10 мл 5% раствора перманганата калия переносят в приготовленную склянку из темного стекла и добавляют 140 см³ дистиллированной воды. Перемешивают и маркируют.

Лабораторная работа 2

Стандартизация раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты

В коническую колбу для титрования наливают около 5 см³ 2 н серной кислоты, отмеренной цилиндром и отобранные пипеткой Мора 10,00 мл раствора щавелевой кислоты, нагревают до кипения на песочной бане, перемешивают и титруют раствором перманганата калия. Первые капли титранта обесцвечиваются медленно, Титруют до получения устойчивой розовой окраски раствора. Титрование повторяют не менее 3 раз. Отсчет уровня титранта в бюретке проводят по верхнему мениску. Результаты титрования записывают в виде таблицы. Уравнение реакции:



№	V $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, см ³	V KMnO_4 , см ³
1	10,00	
2	10,00	

Нормальность и титр KMnO_4 рассчитывают по формуле (точно):

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{ср KMnO}_4}} \cdot \text{г.экв/дм}^3 \quad T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \text{ЭKMnO}_4}{1000} \text{ г/см}^3$$

Лабораторная работа 3

Определение содержания массы железа (II) в растворе соли Мора

Препараты, содержащие двухвалентное железо, применяются для лечения анемии и др. заболеваний крови. Количественное определение в них железа имеет большое практическое значение в фармацевтическом анализе.

Перманганатометрическое титрование двухвалентного железа основано на реакции:



$$\text{Э}_{\text{Fe}} = \text{ат.м} = 55,84$$

Студенты получают две параллельные контрольные задачи в конических колбах. К заданной задаче прибавляют ~3 см³ серной кислоты разведения (1:4) и титруют раствором перманганата калия до розовой окраски. Титрование повторяют 2 раза и результаты анализа заносят в таблицу:

№	V KMnO ₄ , см ³	\bar{V} KMnO ₄ , см ³

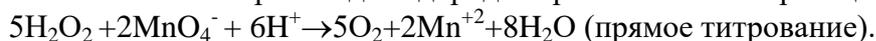
Граммовое содержание железа в растворе соли Мора рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

Лабораторная работа 4

Определение массовой доли H₂O₂ в растворе

Метод основан на окислении пероксида водорода перманганатом по реакции:



1 этап работы:

Навеску 3% пероксида водорода рассчитывают по формуле (расчет приближенный)

$$V_{3\% \text{H}_2\text{O}_2} = a = \frac{\mathcal{E} \cdot n \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot \% \text{H}_2\text{O}_2} = \frac{17 \cdot 0,1 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 1 \cdot 3} = 6,00 \text{ мл}$$

,где $\mathcal{E} = \text{мм}/2$ в соответствии с реакцией $\text{H}_2\text{O}_2 - 2e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$. Так как плотность 3% пероксида водорода равна единице, отбирают градуированной пипеткой точно 6,00 см³ анализируемого раствора, переносят в мерную колбу на 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают. 10,00 см³ приготовленного раствора с помощью пипетки Мора переносят в колбу для титрования, добавляют 3 см³ серной кислоты разведения (1:4) и титруют раствором перманганата калия до устойчивой слабо-розовой окраски. Титрование повторяют не менее 3-х раз, заносят результаты в таблицу:

№	VH ₂ O ₂ , см ³	\bar{V} KMnO ₄ , см ³
	10,00	
	10,00	
	10,00	

Процентное содержание пероксида водорода рассчитывают по формуле (расчет точный). Результат расчета записывают до сотых процентов (два знака после запятой):

$$\%_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot W_{\text{разб}} \cdot 100}{1000 \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

Контрольные вопросы

1. Виды редоксиметрического титрования и их применение.
2. Почему при титровании щавелевой кислоты перманганатом первые капли титранта обесцвечиваются медленно, в чем необходимость нагрева раствора в начале титрования?
3. Почему перманганатометрическое титрование проводится в кислой среде?
4. Можно ли приготовить стандартный раствор KMnO₄ по точной навеске?
5. Почему KMnO₄ не отвечает требованиям стандарта?
6. Объясните взаимосвязь между окислительно-восстановительным потенциалом и уравнением Нернста?
7. Почему раствор перманганата калия не готовят по точной навеске?
8. Чему равен грамм-эквивалент перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах?
9. Как определить окисляемость воды? Единицы измерения показателя жесткости воды.

Ситуационные задачи

1. Как можно определить массовую долю в сухом препарате $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?
2. Уравнять реакции и рассчитать грамм-эквивалента окислителя и восстановителя в данных реакциях:
 $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. Как определить окислители методом перманганатометрии? Объясните на примере KClO_3 .
4. Определить направление окислительно-восстановительной реакции, исходя из стандартных потенциалов редокс-пар $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ и $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$. Объясните лабораторный способ получения хлора из концентрированного раствора HCl добавлением MnO_2 .
5. Определение массы нитрита натрия методом перманганатометрического титрования.
6. $1,00 \text{ см}^3$ раствора H_2O_2 разбавили водой $100,00 \text{ см}^3$ ($\rho=1,0 \text{ г/см}^3$). Для титрования аликвотной части $20,00 \text{ см}^3$ раствора H_2O_2 израсходован $16,90 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 с нормальностью $0,0198$. Определить массовую долю медицинского препарата H_2O_2 .
7. Определить массу $\text{Fe}(\text{II})$ в одной таблетке, если таблетка содержит примерно $0,28 \text{ г}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте нормальность раствора KMnO_4 для титрования аликвотного объема раствора, приготовленного растворением одной таблетки в мерной колбе 100 см^3 .

«Домино»

Расчетная формула для приготовления $100,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ N}$ раствора пероксида водорода из 3% го раствора.	$10,00 \text{ см}^3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2 N H_2SO_4 нагревают на водяной бане и титруют с KMnO_4 до слабой розовой окраски.
Расчетная формула массы железа (II) в составе соли Мора.	Из 3% го раствора перекиси с помощью градуированной пипетки отбирают аликвотную часть раствора, переносят в мерную колбу для разбавления с водой до метки.
Определение КТТ прямым перманганатометрическим методом.	$V \% = \frac{\text{Э} \cdot \text{N} \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot \text{С} \cdot \rho}$
Ход работы приготовление $100,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ N}$ раствора пероксида водорода из 3% го раствора.	Раствор титруют до слабой розовой окраски.
Стандартизация раствора KMnO_4	$\% = \frac{\text{Э} \cdot \text{N} \cdot V \cdot W \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{aliquot}} \cdot a}$
Ход работы приготовление $150,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ N}$ раствора KMnO_4 из 5% го раствора.	$m = \frac{\text{Э} \cdot \text{N} \cdot V}{1000}$
Расчетная формула массовой доли пероксида водорода	Рассчитанный объем 5% раствор KMnO_4 измеряют с помощью цилиндра, переносят в затемненную склянку и разбавляют с водой.

Занятие № 14. Комплексометрия. Приготовление и стандартизация растворов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Трилона Б. Определение жесткости воды. Решение задач.

Цель занятия – закрепить навыки работы по приготовлению стандартных растворов и титрантов, а также дать основные сведения о комплексометрическом титровании. Дать представление о прямом и обратном комплексометрическом титровании.

Значимость темы: комплексометрия основана на использовании реакций, которые сопровождаются образованием комплексных соединений металлов с органическими реактивами, называемыми комплексонами и применяется при количественном определении щелочноземельных или тяжелых металлов.

Знание теории и практические навыки по лабораторным занятиям необходимы для изучения последующих тем.

Хроматографические методы анализа:
Инструментальные методы:

Ионообменная хроматография
Потенциометрическое титрование

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия

Определение подлинности хлорида кальция и жесткости воды.

Токсикологическая химия

Количественное определение свинца и цинка.

Целевые задачи

1. Приготовление стандарта $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и титранта трилона «Б».
2. Стандартизация приготовленного раствора трилона «Б».

Задания для самоподготовки:

1. Понятие о комплексонах и комплексонатах.
2. Индикаторы метода комплексометрии и в какой среде проводят комплексометрическое титрование.
3. Сущность комплексометрического титрования.
4. Металлохромные индикаторы. Требования, предъявляемые к ним.
5. Сущность жесткости воды, единица измерения и меры смягчения.
6. Сущность обратного титрования и формула расчета результатов.
7. Титр ЭДТА и титр соответствия по кальцию и магнию.

Лабораторные работы

Реактивы:

1. Химически чистый кристаллогидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.
2. Сухой препарат трилона «Б».
3. Аммиачный буферный раствор.
4. Сухая смесь индикатора хромогена черного и KCl в соотношении 1:100.

Мерная посуда:

1. Мерная колба $V=250,00 \text{ см}^3$.
2. Слянка для трилона «Б».
3. Бюкс.
4. Воронка $V 50,00 \text{ см}^3$.
5. Бюретки $V=25,00 \text{ см}^3$.
6. Колба для титрования $V=100,00 \text{ см}^3$.

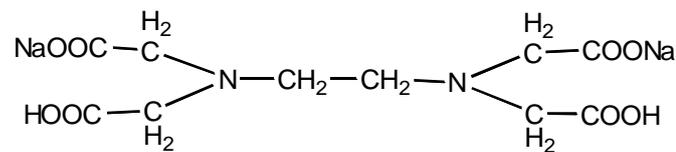
7. Дистиллированная вода.

Приборы:

1. Аптечные весы и гири.
2. Электронные весы.
3. Аналитические весы и гири.

Понятие о комплексонометрическом титровании

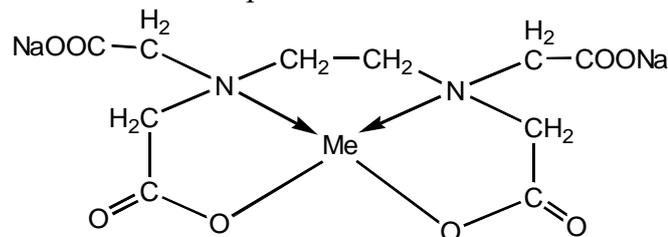
Комплексонометрия основана на использовании реакций, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами, называемыми комплексонами. Комплексонами называют органические соединения, представляющие собой производные аминэполикарибоновых кислот. Наибольшее значение имеет так называемый комплексон III или трилон Б – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), графическая формула которого:



Сокращенная формула: $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim 372 \text{ а.б. } \text{Э}_{\text{ЭДТА}}=186$

Комплексоны наряду с карбоксильными группами содержат третичные амины ($>\text{N}-$), благодаря чему эти соединения отличаются полидентатностью, т.е. способностью образовывать несколько связей с ионами металлов–комплексобразователей, образуя вокруг центрального иона металлоциклы.

Комплексон III образует со многими катионами устойчивые, мало-диссоциированные, растворимые в воде внутрикомплексные соли, причем реакция между комплексоном и ионом металла-комплексобразователя протекает стехиометрически, т.е. в строго эквивалентных соотношениях, что открывает широкие возможности применения комплексонов для количественного определения многих катионов.

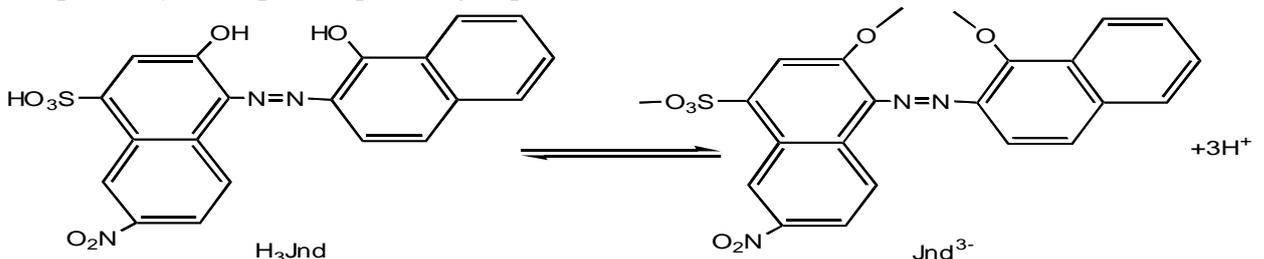


Сокращенно реакцию образования комплексоната записывают так:



Образуемые внутрикомплексные соединения отличаются очень большой устойчивостью (рК от 10 до 17).

Для определения точки конца титрования (Т.К.Т.) используют металлохромные индикаторы эриохром черный или мурексид (Э.Х.Ч). Эриохром черный – 1(1-окси-2нафтилазо)-6-нитро-2нафтол-4сульфо кислота.



Комплексометрию проводят в аммиачно-буферной среде (рН=9-10). Индикатор (Э.Х.Ч) в слабощелочной среде, замещая два кислых протона фенольных групп на ион металла изменяет свою окраску от синего на красную.

Лабораторная работа 1

Приготовление 0,1 н 250,00 см³ стандартного раствора MgSO₄·7H₂O

Навеску семиводного сульфата магния рассчитывают по формуле (расчет приближенный)

$$a = \frac{\text{Э} \cdot N \cdot W}{1000} = \frac{123 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 3,2 \text{ г}$$

$$\text{Э MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = m/2$$

Около 3 г MgSO₄·7H₂O (точная навеска) растворяют в мерной колбе на 250,0 см³. Нормальность приготовленного раствора рассчитывают по формуле (расчет точный):

$$N_{\text{MgSO}_4} = \frac{a \cdot 1000}{W \cdot \text{Э}} \quad (\text{г. экв/дм}^3), \text{ где } a = m_1 - m_2$$

Лабораторная работа 2

Приготовление 0,1 н 100 см³ раствора трилона «Б» из сухого препарата

Навеску трилона Б рассчитывают по формуле (расчет приближенный)

$$a = \frac{\text{Э} \cdot N_{\text{Б}} \cdot W}{1000} = \frac{186 \cdot 0,1 \cdot 100}{1000} = 1,86 \text{ г}$$

$$\text{Э}_{\text{тр. Б}} = m/2$$

Около 1,86 г трилона Б, отвешенного на аптечных весах, растворяют в 100 см³ воды в обычной склянке, перемешивают и маркируют.

Лабораторная работа 3

Стандартизация раствора трилона «Б» по стандартному раствору MgSO₄·7H₂O

Ход работы:

В колбу для титрования отмеривают пипеткой Мора 10,00 см³ титрованного раствора сульфата магния, прибавляют 5-6 см³ аммиачной буферной смеси, на кончике шпателя – индикатор (эриохром черный), перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода красной окраски раствора в зеленовато-синюю. Титрование проводят не менее 2-х раз, заноса результаты в таблицу.

№	V MgSO ₄ , см ³	V ЭДТА, см ³
1	10,00	
2	10,00	

Нормальность трилона Б рассчитывают по формуле (расчет точный)

$$N_{\text{ЭДТА}} = \frac{N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{ЭДТА}}} \quad \text{г. экв/дм}^3 \quad T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000} \quad \text{г/см}^3$$

Лабораторная работа 4

Определение общей жесткости воды (контрольная задача)

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворенных солей кальция и магния. Различают временную и постоянную жесткость. Временная жесткость обусловлена наличием в ней солей $Mg(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$. Постоянная жесткость обусловлена наличием солей: $MgCl_2$; $MgSO_4$; $CaCl_2$; $CaSO_4$.

Комплексометрически определяют лишь суммарную (общую) жесткость, которую выражают в мг-эквивалентах на литр.

50,00 см³ воды, отмеренные мерной колбой, помещают в колбу для титрования, добавляют 10-12 см³ аммиачного буферного раствора, немного индикатора (эриохром черный), титруют раствором комплексона III (трилона Б) до перехода красной окраски в зеленовато-синюю. Титрование повторяют 2-3 раза, занося результаты в таблицу.

№	V _{воды} , см ³	V _{ЭДТА} , см ³
1	50,00	
2	50,00	

Жесткость воды рассчитывают по формуле (расчет точный):

$$N_{H_2O} = \frac{N_{ЭДТА} \cdot V \cdot 1000}{V_{воды}} \quad \text{МГ ЭКВ/ДМ}^3$$

Контрольные вопросы

1. Напишите графическую формулу комплексона III и продукта его реакции с катионом двухвалентного металла.
2. Напишите графическую формулу индикатора эриохрома черного в депротонированном виде и его продукта с металл-ионами. Укажите цвет индикатора при двух состояниях: свободном и закомплексованном.
3. Почему комплексометрическое титрование проводится в слабощелочной среде?
4. Приготовление и стандартизация стандартного раствора и титранта.
5. Предотвращение постоянной жесткости воды. Качество воды, выражаемое в единицах жесткости.
6. Как определяют общую и магниевую жесткость воды?
7. В каких единицах выражают жесткость воды?
8. В каких целях в фармацевтическом анализе применяется комплексометрическое титрование?
9. Кривая комплексометрического титрования.
10. Факторы, влияющие на скачок комплексометрического титрования.

Ситуационные задачи

1. При титровании $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ с трилоном Б в присутствии индикатора эриохрома черного в растворе никаких изменений не было. Как это можно объяснить?
2. Определить кальциевую и магниевую жесткость воды; если на титрование 100,00 см³ ее в присутствии аммиачного буфера и индикатора эриохрома черного потребовалось 5,15 см³ раствора трилона Б $N_{тр.Б} = 0,1001$, а на титрование такой же порции воды в присутствии 20% раствора едкого натра и мурексида – 2,62 см³ того же раствора трилона Б. (Ответ: 5,15; 2,82; 2,53 мг экв/дм³).

Задачи для самостоятельного решения

1. Для титрования раствора навески 0,1045 г известняка, растворенного в кислоте, после нейтрализации избытка кислоты израсходован 21,06 мл раствора трилона Б. Рассчитайте молярную концентрацию титранта и его титр по CaO. (Ответ: 0,0496 м; 0,002780 г/см³).
2. Рассчитайте навеску ЭДТА· 2H₂O для приготовления 500 см³ его раствора с концентрацией 0,0200 м. (Ответ: 3,7 г).
3. Для титрования раствора NiCl₂ израсходован 20,45 см³ 0,05115 м раствора комплексона (III). Рассчитайте массу соли в титруемом растворе.
4. К 25,00 см³ раствора Hg(NO₃)₂ добавили избыток раствора комплексоната магния. Для титрования выделившихся ионов магния (II) израсходован 22,45 см³ 0,05145 м раствора ЭТДА. Рассчитайте а) молярную, б) процентную концентрацию исходного раствора. (Ответ: а) 0,14620, б) 1,5).
5. 0,9003 г руды, содержащей цинк, растворили в кислоте. Для титрования нейтрализованного (кислоты) раствора затрачено 19,51 см³ 0,1015 м раствора ЭТДА. Рассчитайте массовый процент цинка в руде. (Ответ: 14,30).

Образцы тестового контроля

1. Сущность комплексометрического титрования:

А) основано на реакции катионов некоторых металлов с комплексонами с образованием устойчивых малодиссоциированных, плохо растворимых в воде комплексных солей.

В) основано на реакции катионов некоторых металлов с комплексонами с образованием устойчивых малодиссоциированных, хорошо растворимых в воде без цветных комплексонатов

С) основано на реакции катионов некоторых металлов с комплексонами с образованием соединений, обладающих окислительно - восстановительными свойствами.

Д) основано на реакции, катионов некоторых металлов с комплексонами с образованием цветных и прочных комплексов различного состава.

Е) основано на реакции образования комплексов металлов с индикаторами, которые являются более прочными, чем комплексы металлов с комплексонами.

2. В какой среде проводится комплексометрическое титрование S²⁻- элементов?

А) в кислой В) в сильно-кислой С) в нейтральной Д) в щелочной

Е) в слабо щелочной

3. Протофильные растворители

1. повышают 2. понижают 3. нивелируют 4. дифференцируют 5. не меняют, силу растворенных в ней кислот.

А) 1 В) 2 С) 3 Д) 4 Е) 5

4. Металлохромные индикаторы это вещества:

А) которые при взаимодействии с ионами металлов образуют окрашенные соединения, менее устойчивые по сравнению с их комплексонатами.

В) которые при взаимодействии с ионами металлов образуют окрашенные соединения более устойчивые по сравнению с их комплексонатами.

С) которые при взаимодействии с ионами металлов и комплексонами образуют окрашенные соединения.

Д) которые образуют окрашенные соединения только с комплексонами и не образуют окрашенных соединений с металлами.

Е) которые образуют с ионами металлов и комплексонами окрашенные соединения, одинаковые по устойчивости.

5. Укажите титранты следующих видов осадительного титрования:

1. аргентометрическое а) BaCl₂ или H₂SO₄
 2. тиоцианометрическое в) AgNO₃
 3. меркурометрическое с) NH₄SCN
 4. сульфатометрическое д) Hg₂(NO₃)₂
 А) 1а;2в;3с;4д В) 1в;2а;3д;4с С) 1д;2а;3с;4в Д) 1в;2с;3д;4а Е) 1с;2а;3д;4в

6. Укажите стандартные вещества, применяемые в следующих методах:

1. трилонометрический а) NaCl
 2. аргентометрический в) AgNO₃
 3. меркурометрический с) MgSO₄ · 7H₂O
 4. тиоцианометрический д) NH₄SCN
 А) 1с;2а;3а;4в Д) 1с;2д;3в; 4а
 В) 1а;2в;3д;4с Е) 1д;2а;3с;4д
 С) 1в;2а;4а;3с

7. К какому методу относится меркурометрическое титрование?

- А) осадительному
 В) комплексометрическому
 С) редоксиметрическому
 Д) кислотно-основному
 Е) сульфатометрическому.

8. Каким методом определяют массу KBr в растворе препарата?

- А) методом Мора, прямое титрование
 В) методом Фольгарда, обратное титрование
 С) методом Мора, обратное титрование
 Д) методом Фаянса, прямое титрование
 Е) методом Фаянса, обратное титрование

9. Вещество обуславливающее сине-голубую окраску при комплексонометрическом титровании.

- А. Анион индикатора
 В. Протонированная форма индикатора
 С. Комплекс магния с индикатором
 Д. Анион трилона Б

10. В каком случае скачок на кривой титрования будет больше?

если $PP_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$ $PP_{AgBr} = 1 \cdot 10^{-13}$ $PP_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$

- А. При титровании раствора йодида калия раствором нитрата серебра
 В. При титровании раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра
 С. При титровании раствора бромида калия раствором нитрата серебра
 Д. во всех случаях титрования скачок будет одинаковым.

11. Количественное определение каких из ниже перечисленных ионов можно провести методом Мора.

1. Хлориды 2. Бромиды 3. Иодиды 4. Роданиды 5. Фториды
 А) 1,4 В) 2,3 С) 3,4 Д) 1,2 Е) 1,5

12. Укажите растворы используемые для стандартизации раствора тиоционата аммония.

1. Хлорид натрия 2. 10 % раствор азотной кислоты. 3. Калия хромата 4. аммиачный буфер
 5. нитрат серебра 6. Железо (III) аммонийные квасцы.
 А) 1,2,3 В) 3, 2, 6 С) 2,5,6 Д) 3, 4, 5 Е) 1, 3, 4

Определение жесткости воды (блиц-игра)

№	Вопрос: Укажите последовательность титрования	Индивидуальная оценка	Оценка группы	Ответ препод.	Индивидуальная ошибка	Ошибка группы
1	Источник воды					
2	Колба для титрования					
3	Мерная колба					
4	Эриохром черный					
5	Аммиачный буфер					
6	Трилон Б					
7	Синий					
8	Винно-красный					

Занятие № 15. Оптические методы анализа. Фотоэлектроколориметрия. Определение массы Cu(II) в растворе.

Цель занятия – Дать понятие студентам о сущности фотоэлектроколориметрического метода анализа и определения массы Cu(II) в контрольном растворе. Тестирование знаний студентов по инструментальному методу анализа. 3-тестовый контроль.

Значимость темы: фотоэлектроколориметрия относится к группе фотометрических методов, основанных на измерении количества света, поглощенного определяемым веществом.

Знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимы для изучения последующих тем.

Оптические методы анализа:

Спектрофотометрия
Флуориметрия

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия

Определение подлинности витамина В₁₂ или других цветных лекарственных веществ.

Фармакогнозия

Определение веществ в цветных экстрактах, выделенных из лекарственного сырья.

Токсикологическая химия

Определение токсинов, предварительно переведенных в окрашенные соединения.

Целевые задачи

1. Приготовление серии аммиачных растворов меди(II) разбавлением стандартного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
2. Выбор светофильтра и измерение оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре.
3. Построение калибровочного графика.
4. Измерение оптической плотности испытуемого раствора и нахождение по калибровочному графику концентрации, соответствующей испытуемому раствору.

Задания для самоподготовки:

8. Схема устройства и принцип действия фотоэлектроколориметра.
9. Правила работы на одно- и двухлучевых фотоэлектроколориметрах.
10. Выбор светофильтра по цвету раствора.

Необходимое оборудование для лабораторных работ:

Реактивы:

1. Разбавленный раствор аммиака в соотношении 1:1.
2. 0,2% стандартный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Дистиллированная вода и фильтровальная бумага.

Посуда:

4. Колбы для титрования 50 см^3 6 штук.
5. Бюретки 25 см^3 3 штуки.
6. Кюветы толщиной 2 см 2 штуки.

Приборы:

7. Фотоэлектроколориметр КФО-1 или КФК-2.

Сущность фотоэлектроколориметрического метода

Фотоэлектроколориметрический метод анализа относится к группе фотометрических методов, основанных на измерении количества света, поглощенного цветным раствором анализируемого вещества.

В основе фотометрии лежит объединенный закон светопоглощения Ламберта-Бугера-Бера, сущность которого заключается в том, что растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации и толщине поглощающего слоя раствора поглощают равные количества световой энергии, т.е. обладают одинаковым светопоглощением. Эту закономерность выражают несколькими формулами, одна из которых имеет вид:

$$\lg \frac{J_0}{J} = E \cdot C \cdot \ell$$

где J_0 – интенсивность падающего на испытуемый раствор потока света.

J – интенсивность светового потока, прошедшего через испытуемый раствор.

E – коэффициент светопоглощения.

C – концентрация поглощающего вещества в растворе.

ℓ – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы).

Величину $\lg \frac{J_0}{J}$ называют оптической плотностью раствора и обозначают через «А».

Тогда вышеуказанное уравнение принимает вид:

$$A = E \cdot C \cdot \ell$$

Светопропускание $T = \frac{J}{J_0} \cdot 100$ и оптическая плотность А взаимосвязаны:

$$A = \lg \frac{100}{T}$$

Для вычисления концентрации (если известен коэффициент поглощения) пользуются формулой:

$$C = \frac{A}{E\ell}$$

Последние две формулы показывают, что между оптической плотностью раствора (А) и концентрацией (С) растворенного вещества существует прямолинейная зависимость.

Коэффициент светопоглощения выражается двумя способами: молярный коэффициент ε_M – поглощение света одномолярного раствора в кювете толщиной 1 см.

$$\varepsilon_M = A/C_M \cdot \ell$$

Удельный коэффициент $E_{\%}$ – поглощение света однопроцентного раствора в кювете толщиной 1 см.

$$E_{\%} = A/C_{\%} \cdot \ell$$

Удельный Е и молярный коэффициенты связаны соотношением:

$$E = 10\varepsilon / M$$

Прямолинейная зависимость оптической плотности (А) от концентрации (С) наблюдается лишь при пропускании через раствор монохроматического луча строго определенного цвета или длины волны.

В качестве источника света в фотоэлектроколориметрии служит лампа накаливания, которая выделяет полихромный свет, состоящий из смеси семи цветов радуги. При пропускании полихромного света лампы через светофильтр происходит монохроматизация света, т.е. выбор луча определенного цвета.

Для фотометрического измерения величины светопоглощения выбирают такой светофильтр, лучи которого поглощаются данным раствором в наибольшей степени. Выбор светофильтра проводят по нижеприводимой таблице:

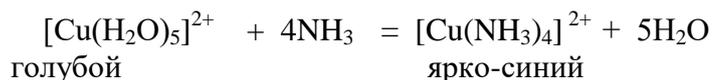
Цвета растворов и соответствующие им светофильтры

Цвет раствора	Диапазон длин волн (в нм) лучей, максимально поглощаемых раствором данного цвета	Светофильтры
Желто-зеленый	400-500	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий
Оранжевый	480-490	Голубой
Красный	490-500	Сине-зеленый
Ало-красный	500-560	Зеленый
Фиолетовый	560-575	Желто-зеленый
Синий	575-590	Желтый
Голубой	590-675	Ало-красный
Сине-зеленый	625-700	Красный

Лабораторная работа 1

Фотоэлектроколориметрическое определение меди(II) в контрольном растворе Приготовление серий стандартных аммиачных растворов разбавлением 0,2% раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Сущность работы: С целью увеличения точности измерений оптической плотности, усиления коэффициента светопоглощения, готовят серию аммиачных растворов, при этом слабая голубая окраска аква комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ становится интенсивно синей вследствие образования аммиакатного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплекса по уравнению:



Измерение величин оптической плотности приготовленных растворов проводят на лучах желтого светофильтра в прямоугольных кюветах толщиной 2 см, изготовленных из оптического стекла. Для этого кюветы с растворителем и раствором устанавливают в кюветодержатель, который помещают в кюветную камеру. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход работы: Из трех бюреток в первую заправляют $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, вторую дистиллированной водой и третью раствором аммиака разведения (1:1).

I. Готовят серию стандартных растворов аммиаката меди в пяти колбах вместимостью 50 мл, руководствуясь данными нижеприведенной таблицы. Раствор сравнения бесцветный, не содержит ионы Cu^{+2} .

№	V $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	V NH_3	V H_2O	Содер. меди %	Вид раствора	A	E
0	0	5	15	–	раствор сравнения	0,00	0,000
1	3	5	12	0,0077	контрольный		
2	5	5	10	0,0128	контрольный		
3	7	5	8	0,0179	контрольный		
4	9	5	6	0,0230	контрольный		
5	11	5	4	0,0282	контрольный		

Процентное содержание иона меди в исходном 0,2% стандартном растворе $\text{CuSO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равно:

$$C_{\text{Cu}}^{\%} = \frac{C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{\%} \cdot M_{\text{Cu}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,2 \cdot 64}{250} = 0,0512\% \text{Cu}$$

Процентное содержание иона меди в разведенных контрольных растворах рассчитывают:

$$C_n = \frac{C_1 V_1}{V_n}$$

где $C_1 \cdot V_1$ – объем и концентрация исходного стандартного раствора.

C_n, V_n – концентрация и объем разведенного раствора $n=1$ до 5,
 $V_n=20 \text{ см}^3$.

$$C_1 = \frac{0,0512 \cdot 3}{20} = 0,0077\% \text{ и т.д.}$$

II. Измерение оптической плотности раствора на фотоэлектро-колориметре.

Существуют разные виды фотоэлектроколориметров. В 1960-1970 годах выпускался ФЭК-56 двухлучевого образца, в котором регистрировалась оптическая плотность цветных растворов по барабану шкалы оптических плотностей. В настоящее время существуют фотоэлектроколориметры типа КФО-1, КФК-2 однолучевого образца, в котором значение оптической плотности записывают по шкале стрелочного прибора.

Правила работы на однолучевых фотоэлектроколориметрах.

1. Подключение фотоэлектроколориметра к источнику питания. Нажимают кнопку питания, после чего загорается лампа накала.
2. Наполняют две одинаковые кюветы толщиной 2 см растворами сравнения и измерения.
3. Наружные стенки кюветы протирают фильтровальной бумагой, затем устанавливают в кюветодержатель.
4. Кюветодержатель с кюветами помещают в кюветную камеру прибора.

5. Выбор светофильтра. Светофильтр выбирают, пользуясь таблицей светофильтров. Для синего раствора выбирают желтый светофильтр, лучи с длиной волны от 575 до 590 нм. Светофильтр выбирают поворотом рукоятки светофильтров ФЭКа.

6. Установка нуля. На световой поток ставят кювету с бесцветным раствором сравнения. При открытой крышке кюветной камеры, т.е. шторка фотоэлемента закрыта, поворотом ручки «нуль» устанавливают стрелки прибора на нулевое положение шкалы пропускания.

7. Установка луча на 100% пропускания. Закрыв крышку кюветной камеры, рукояткой установки 100% ставят стрелку прибора на деление «100% пропускания» (по шкале «Т пропускания»).

8. Измерение оптической плотности раствора. Передвигая рукоятку кюветной камеры, выставляют на путь луча кювету с цветным анализируемым раствором и записывают показания прибора по шкале оптических плотностей (Д или А). Измеренные величины оптических плотностей записывают в вышеуказанную таблицу и вычисляют удельный коэффициент поглощения E для каждого раствора по формуле:

$$E_{\%} = A/C_{\%} \cdot \ell$$

III. Построение калибровочного графика зависимости оптической плотности «А» от концентрации анализируемого иона. На миллиметровке по оси абсцисс откладывают содержание меди $C_{\%}$, по оси ординат измеренную оптическую плотность каждого стандартного раствора. Получается прямолинейная зависимость светопоглощения от концентрации. По точкам, нанесенным на калибровочный график, проводят прямую линию. Рассчитывают удельный коэффициент поглощения по формуле $E=A/C \cdot \ell$. Вычисляют среднюю величину E .

IV. Определение содержания меди в контрольном растворе.

К известному объему контрольного раствора сульфата меди добавляют 5 мл аммиака и разбавляют объем дистиллированной водой до 20 мл. Полоскают кювету с анализируемым раствором и наполняют ее до метки. Капли раствора, оставшиеся с наружной стороны стенок кюветы снимают, протирая их фильтровальной бумагой и измеряют оптическую плотность раствора на ФЭКе. По калибровочному графику

зависимости A от $C_{\%(\text{Cu}^{2+})}$, находят содержание меди в растворе $C_{\%}$, а также по средней величине удельного коэффициента поглощения E , рассчитывают концентрацию меди.

$$C_{\%} = A_x / E \cdot \ell$$

где A_x – оптическую плотность раствора неизвестной концентрации меди.

E – удельный коэффициент поглощения.

ℓ – толщина поглощающего раствора, т.е. слоя (кюветы).

Контрольные вопросы

1. Сущность закона светопоглощения и его математическое выражение.
2. Сущность визуальной- и фотоэлектроколориметрии и их отличие?
3. Эталонный раствор и раствор сравнения, их назначение.
4. Почему методом фотоэлектроколориметрии анализируются только растворы, имеющие окраску?
5. Сущность поли- и монохроматических лучей.
6. Какова основная оптическая схема и принцип работы двухлучевого фотоэлектроколориметра?
7. Основные понятия дифференциальной и экстракционной фотометрии.
8. В чем сущность фотоэлектроколориметрического титрования?

Ситуационные задачи

3. По результатам работы рассчитать удельный и молярный коэффициент поглощения CuSO_4 .
4. Как измерить оптическую плотность разбавленных или концентрированных растворов, если их оптическая плотность в используемой кювете ниже 0,2 или выше 0,8 относительных единиц оптической плотности.

Задачи для самостоятельного решения

1. Концентрация иона меди в кювете с толщиной слоя 2 см равна 9,6 мг/дм³, а оптическая плотность раствора равна $A=0,127$. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения иона меди. (*Ответ* 423,3).
2. Оптическая плотность раствора равна $A=0,562$. Рассчитать значение процента пропускания. (*Ответ* 27,41%).
3. Светопропускание раствора равно 50,85%. Рассчитать оптическую плотность раствора. (*Ответ* 0,294).
4. Удельный коэффициент светопоглощения перманганат иона MnO_4^- при зеленых лучах с длиной волны $\lambda=528$ нм равен 20. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения перманганат иона.
5. Молярный коэффициент светопоглощения иона никеля, в растворе диметилглиоксимата никеля при $\lambda=530$ нм (зеленые лучи) равен 15000 относительных единиц. Рассчитайте удельный коэффициент поглощения.

Тестовые вопросы

1. Какие индикаторы применяют в осадительном титровании?

1.осадительные 2.редоксиндикаторы 3.адсорбционные

4. металлохромные 5. кислотно-основные.

А) 1,2,3. В)2,3,5 С)2,3,4 Д) 1, 2, 4 Е) 1, 3, 4

2. Укажите стандартные вещества, применяемые в следующих методах:

1. трилонометрический а) NaCl

2. аргентометрический в) AgNO_3
 3. меркурометрический с) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 4. тиоцианометрический д) NH_4SCN
 А) 1с;2а;3а;4в Д) 1с;2д;3в; 4а
 В) 1а;2в;3д;4с Е) 1д;2а;3с;4д
 С) 1в;2а;4а;3с

3. Какие факторы влияют на устойчивость комплексов ЭДТА:

1. природа иона металла 2. зарядность металла
 3. электронная конфигурация металла
 4. рН среды.
 А) 1 В) 2,3 С) 2,3,4 Д) 1,2,3,4 Е) 2

4. Укажите адсорбционные индикаторы осадительного титрования.

1. K_2CrO_4 2. Железоаммонийные квасцы 3. эозин
 4. флюоресцеин 5. дифенилкарбазон
 А) 1,2 В) 3,4 С) 3 Д) 3,4,5 Е) 2, 3,4,5

5. Кривая комплексонометрического титрования:

- А) Зависимость рН раствора от количества (объёма) прибавленного титранта.
 В) Зависимость равновесного редокс потенциала раствора окислителя от количества (объёма) добавленного титранта восстановителя.
 С) Зависимость показателя концентрации осаждаемого иона от объёма (количества) добавляемого титранта осадителя.
 Д) Зависимость показателя концентрации иона металла от добавляемого к нему количества титранта комплекса III.
 Е) Зависимость электропроводности титруемого электролита от объёма добавленного раствора титранта.

6. Количественное определение каких из ниже перечисленных ионов можно провести методом Мора.

1. Хлориды 2. Бромиды 3. Иодиды 4. Роданиды 5. Фториды
 А) 1,4 В) 2,3 С) 3,4 Д) 1,2 Е) 1,5

7. В каком из ниже указанных растворителей наблюдается нивелирующий эффект кислотности, перхлорной, соляной и уксусной кислот.

- А) Бензол
 В) Сжиженный аммиак
 С) Ледяная уксусная кислота
 Д) Четыреххлористый углерод
 Е) Хлороформ

8. Протогенные растворители:

1. повышают 2. понижают 3. нивелируют
 4. дифференцируют 5. не меняют силу растворенных в ней оснований
 А) 1 В) 2 С) 3 Д) 4 Е) 5

9. С какими элементами трилон Б образует наиболее прочные комплексы.

1. S^1 – элементы 2. Р- элементы 3. d-элементы 4. S^2 -элементы
 5. Со всеми перечисленными
 А) 1,2 В) 2,3 С) 3,4 Д) 4 Е) 5

10. Дифференцирующее действие неводного растворителя

- А) Протофильное действие
 В) Протогенное свойство
 С) Выравнивания силы протолитов
 Е) Гигроскопическое свойство неводного растворителя
 Д) Увеличение различий в силе протолитов

Занятие № 16. Спектрофотометрия. Определение массовой доли резорцина в сухом препарате

Цель занятия – ознакомить студентов с сущностью спектрофото-метрического метода и определить массовую долю резорцина в сухом препарате. Оценка знаний студентов на основании письменной контрольной работы по осадительному и комплексонометрическому титрованию по III разделу.

Значимость темы: Спектрофотометрия является фармакопейным методом определения лекарственных веществ.

Овладение теорией и практическими навыками работы на спектрофотометре, необходимо для изучения последующих тем.

Оптические методы анализа:

Флуориметрия
ИК-спектроскопия

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия	Изучение качества и количества лекарственных веществ в окрашенных и неокрашенных растворах и доказательство их подлинности.
Токсикологическая химия	Определение токсичных веществ в лечебном препарате и пищевых продуктах.
Фармакогнозия	Анализ настойки из растительных веществ.

Целевые задачи

1. Расчет навески.
2. По точной навеске приготовить и разбавить раствор резорцина.
3. Схема и принцип действия спектрофотометра.
4. Определение понятия спектра поглощения.
5. Расчет массовой доли резорцина по спектру поглощения.

Задания для самоподготовки:

1. Принцип работы на спектрофотометре, схема устройства.
2. Разбавление раствора до рассчитанной по формуле $C = A/E \cdot \ell$ оптимальной концентрации.
3. Наполнение кварцевых кювет растворами, вставка их в кюветодержатель.

Необходимое оборудование для лабораторных работ:

Реактивы:

1. Порошок резорцина.
2. Дистиллированная вода.
3. Фильтровальная бумага.

Посуда:

1. Мерная колба 250 мл 1 шт, 100 мл 1 шт.
2. Пипетка Мора 10 мл 1 шт.

Приборы:

1. Спектрофотометры СФ-16, СФ-26.
2. Кварцевые кюветы, $l = 1$ см.
3. Электронные весы.
4. Аптечные весы.
5. Аналитические разновесы.

Сущность спектрофотометрического метода анализа

Спектрофотометры снабжены двумя различными источниками света: дейтериевая лампа, излучающая лучи 200-360 нм, УФ-диапазона и лампа накала, излучающая лучи 360-400 нм видимого диапазона, что позволяет измерять оптическую плотность как окрашенных растворов (видимая область), так и бесцветных растворов в УФ-области. Монохроматизация света на спектрофотометрах осуществляется более точно, чем на фотоэлектроколориметрах кварцевой призмой (дифракционной решеткой) с точностью ± 1 нм. По результатам измерений строят кривую зависимости величины светопоглощения оптической плотности A (по оси ординат) от длины волны луча, проходящего через анализируемый раствор (по оси абсцисс), которая называется **спектром поглощения**.

Индивидуальное вещество имеет спектр поглощения, присущий только данному веществу, то есть характеризуется длиной волны максимального светопоглощения (λ_{\max}) и величиной удельного поглощения E_{\max} . Поэтому полоса поглощения характеризуется двумя величинами λ_{\max} и E_{\max} , которые являются как бы паспортными данными индивидуальности или подлинности вещества.

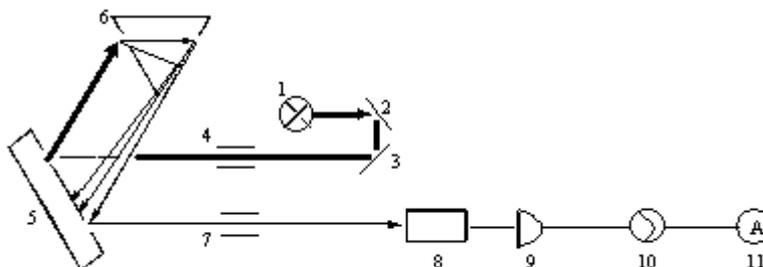
Например:

Чистое вещество	λ_{\max}	E_{\max}
Бензол	255	230
Фенол	270	1450
Фенолят ион	289	2600

Смещение максима поглощения λ_{\max} в длинноволновую сторону называется батохромным смещением, а в коротковолновую сторону – гипсохромным смещением. Повышение интенсивности полосы поглощения называется гиперхромным, а понижение интенсивности – гипсохромным эффектом. По величинам λ_{\max} и E_{\max} выполняется качественный и количественный анализ вещества.

Схема устройства спектрофотометра

Спектрофотометр – оптический прибор, измеряющий спектры поглощения растворов в УФ- и В-области электромагнитных лучей. Измерение спектров поглощения проводят на спектрофотометрах марки СФ-4, СФ-16, выпущенных в 1960-1970 годах. Существуют спектрофотометры СФ-48, СФ-26 с автоматической записью спектра. Оптическая схема спектрофотометра изображена на рис.



1 – Источник сигнала: лампа накала (400-760 нм), водородная или дейтериевая (200-400 нм).

4 – входная щель

- 5 – зеркало конденсатора
- 6 – призма (дифракционная решетка)
- 7 – выходная щель
- 8 – кювета с раствором
- 9 – светофильтр
- 10 – фотоэлемент
- 11 – гальванометр

Принцип действия и правила работы на спектрофотометре

Луч света из источника сигнала (1) (водородная, дейтериевая или лампа накала), пройдя входящую щель (4) и зеркало конденсатора (5), попадает на кварцевую призму, где распадается на спектр, с помощью выходной щели (7) и ручки конденсатора выбирают луч нужной длины волны и направляют ее в кювету с раствором (8), за которым установлены детекторы-фотоэлементы (10), записывают значение на шкале оптической плотности (11).

Лабораторная работа

Определение массовой доли резорцина в сухом препарате

1. Расчет навески, приготовление раствора.

Молярная масса резорцина – 110

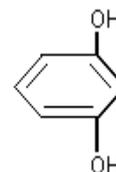
Максимальное поглощение λ_{\max} – 273 нм

Удельный коэффициент поглощения E_{\max} – 180

Расчет концентрации анализируемого раствора,

соответствующей оптимальной величине оптической плотности $A_{\max} = 0,700$

$$C\% = A / E \cdot 1 = 0,700 / 180 \cdot 1 = 3,9 \cdot 10^{-3} \%$$



Для приготовления анализируемого раствора с концентрацией $3,9 \cdot 10^{-3} \%$ около 0,1 г препарата (точная навеска) растворяют в воде в мерной колбе 250 см^3 и доводят объем раствора до метки.

2. *Разбавление приготовленного раствора до истинной концентрации.* В мерную колбу 100 см^3 переносят 10 см^3 этого раствора и доводят объем раствора водой до метки. Измеряют оптическую плотность этого раствора в кювете толщиной 1 см, на спектрофотометре при $\lambda_{\max} = 273$.

Правила работы

1. Включив тумблер дейтериевой лампы, подключают спектрофотометр к источнику сигнала, ручкой конденсатора выставляют луч длиной волны 273 нм и выжидают накала лампы в течение 10-20 минут. Ручку фотоэлементов установить на режим работы в УФ области.
2. Кюветы с растворами помещают в кюветодержатель.

УФ лучи не проходят через кюветы обычного стекла, поэтому применяют кварцевые кюветы толщиной 1 см. В одну из двух кювет наливают раствор сравнения – дистиллированную воду, в другую – анализируемый раствор резорцина. Наружную часть стекла кювет после заполнения их раствором следует осторожно протереть фильтровальной бумагой. Кювета должна вставляться в держатель свободно. В гнездо, помеченное точкой, вставляется кювета с растворителем. Кюветодержатель нужно установить в каретку кюветной камеры так, чтобы метка в кюветодержателе совпадала с меткой основания каретки.

Внимание! Прежде чем открыть кюветную камеру, закрыть шторку фотоэлементов.

3. Установка нуля:

- а) Рукоятку кювет ставят в положение “1”;
- б) Крышка кюветной камеры и шторка фотоэлементов закрыта;
- в) При закрытой шторке ручкой темного тока устанавливают нуль в центре стрелки гальванометра СФ-16, а в СФ-26 ставят стрелку в положение 100% пропускания по шкале (Т).

4. Выбор оптимальной величины щели:

- а) Ручкой конденсатора выбирают луч определенной длины волны (λ);
- б) устанавливают на пути луча раствор сравнения, (растворитель);
- в) при закрытой камере;
- г) открывают шторку фотоэлемента;
- д) на СФ-16 ручкой оптической плотности смещают стрелку гальванометра в среднее нулевое положение и закрывают шторку. Устанавливают 2-3 раза поворотом ручки выходной щели, переводят стрелку на нуль оптической плотности или 100% пропускания и измеряют оптическую плотность «А» следующим образом.

5. Измерение оптической плотности.

- а) Ручку каретки кюветной камеры выставляют в положении “2”, т.е. на пути луча устанавливают анализируемый раствор;
- б) на СФ-16 ручкой “отсчет” приводят стрелку гальванометра в среднее нулевое положение и по шкале “Д” барабана оптических плотностей записывают величину оптической плотности. На СФ-26 стрелка гальванометра показывает величину оптической плотности измеряемого раствора. Закрывают шторку фотоэлементов. Повторить измерение 2-3 раза, чтобы избежать ошибки. Измерения проводят в интервале длины волн 245-300 нм через каждые 5 нанометров. Максимальное поглощение записывают при длинах волн 270, 272, 273, 275, 280 нм и строят график спектра поглощения.

6. Построение спектра поглощения.

На миллиметровке по оси ординат ставят величины «А», а по оси абсцисс λ нм и строят график спектра поглощения резорцина.

7. Расчет результатов:

Расчет массовой доли резорцина в сухом препарате по формуле:

$$\% \text{рез} = \frac{A_{\max} \cdot W' \cdot W''}{E \cdot \ell \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

Здесь: E = 180, ℓ = 1 см, a – навеска,

A_{max} = оптическая плотность, максимальное поглощение при длине волны 273 нм,

W' – объем мерной колбы, в которой растворена навеска,

W'' – объем мерной колбы, в которой разбавлена аликвотная часть резорцина.

Контрольные вопросы

6. Схема и принцип действия спектрофотометра.
7. Сущность и построение спектра поглощения.
8. Сходство и отличительные признаки СФ и ФЭК.
9. Последовательность операций, выполняемых на спектрофотометре при записи спектра поглощения.
10. Источники излучения, используемые в видимой и ультрафиолетовой части спектра, фотоэлементы и их назначение.

11. Батохромные и гипсохромные смещения, гипо- и гиперхромные эффекты полос поглощения?

Задачи для самостоятельного решения

1. Оптическая плотность стандартного $6 \cdot 10^{-3}$ молярного раствора рутина (витамина Р) при длине волны максимального поглощения $\lambda_{\max} = 253$ нм равна $A_{\max} = 0,650$. Рассчитайте концентрацию рутина в моль/дм³ и мг/дм³ в контрольном растворе с оптической плотностью $A_{\max} = 0,730$. Молярная масса рутина 610 а.е.
2. Рассчитайте коэффициент молярного поглощения хромат иона, если его удельный коэффициент поглощения при $\lambda_{\max} = 373$ нм равен 121 (г/100 см³)⁻¹ см⁻¹.
3. Концентрация витамина В₁₂ в растворах, выставаемых для продажи в аптеках, должна быть в пределах $0,18 - 0,22$ мг/мл. Для контроля качества лечебного препарата содержимое одной ампулы объемом 1 см³ раствора витамина В₁₂ разбавили в 9 см³ воды и измерили его оптическую плотность при $\lambda_{\max} = 361$, что составило 0,363. Рассчитать концентрацию витамина В₁₂ мг/см³ в ампуле, если удельный коэффициент поглощения $E = 207$. Соответствует ли рассчитанная концентрация вышеуказанной дозированной концентрации.

Блиц-игра

Укажите правильную последовательность действий при измерении оптической плотности на спектрофотометре.

Проводимые действия	Ответы студентов			Верная последовательность	Оценка
	I группа	II группа	III группа		
1. Запись величины оптической плотности по шкале оптических плотностей					
2. Установление кювет в кюветодержатель					
3. Установление точки «0» регистратора					
4. Установка кюветодержателя в кюветную камеру					
5. Закрытие шторки					
6. Установка требуемой длины волны					
7. Открытие шторки					

8. Установление на пути луча кюветы с раство-рителем					
9. Установление стрелки регистратора на 100% пропускание					
10. Установление на пути луча кюветы с раствором					

Занятие № 17. Потенциометрическое титрование. рН-метрическим методом определение массы H_2SO_4 в контрольном растворе.

Цель занятия – дать понятие о прямом и косвенном потенцио- метрическом методе. Выработать навык работы определения рН растворов на рН-метре. Тестирование знаний студентов по инструментальному методу анализа. 4-тестовый контроль.

Значимость темы: Потенциометрический метод анализа широко применяется при анализе лекарственных веществ и поэтому является фармакопейным методом.

Знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимы для изучения последующих тем.

Титриметрические методы анализа:

Кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия

Определение количества сильных и слабых кислот, оснований, гидролизи-рующих солей

Фармакогнозия

Определение среды настоек, экстрактов

Токсикологическая химия

Определение токсинов по их кислотно-основному свойству.

Целевые задачи

1. Настройка рН метра по буферному раствору.
2. Потенциометрическое титрование растворов сильных кислот (оснований).
3. Построение интегральных и дифференциальных кривых потенциометрического титрования и расчет количества определяемого вещества.

Задания для самоподготовки:

1. Устройство и принцип работы рН метра.
2. Приобрести навыки: промывания электродов, протирания их фильтровальной бумагой; погружения в электролитическую ячейку с анализируемым раствором электродов и наблюдение изменения величины рН в процессе титрования анализируемого раствора.

Необходимые приборы для лабораторной работы:

Реактивы:

1. Детцинормальный раствор щелочи.
2. Дистиллированная вода.
3. Куски фильтровальной бумаги.
4. Испытуемый раствор кислоты.

Посуда:

1. Электролитическая ячейка – стакан объемом 50 или 100 мл.
2. Бюретка (25 мл).
3. Пипетка (10 мл) или пипетка Мора.

Приборы:

1. рН метр с электродами.
2. Магнитная мешалка.

Виды электрохимического анализа

Электрохимические методы основаны на измерении электрических (сопротивление, ЭДС, сила тока) параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе.

В зависимости *от измеряемых электрических параметров* методы разделяются на две группы:

1. **Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала**, основаны на измерении электрохимических параметров при наложении на электроды внешнего потенциала.
2. **Методы без наложения постороннего потенциала**, основанные на измерении разности потенциалов, возникающих в электрохимической ячейке (потенциометрические методы).

По способу проведения подразделяются на:

Прямой метод – по измеренной физической величине рассчитывают концентрацию.

Косвенный метод – установление точки эквивалентности по зависимости электрического параметра раствора величины от объема прибавленного титранта.

К первой группе электрохимического метода относятся:

1. **Кондуктометрический метод** – измерение удельной электропроводности раствора электролита. Этот метод основан на законе Ома. $E = J / R$ (E – напряжение в вольтах, J – сила тока в амперах, R – сопротивление в ом/см²).
2. **Полярографический метод** – изучение вольтамперной характеристики анализируемого раствора между однородными электродами.
3. **Кулонометрический метод** – измерение количества электричества, затраченного на электрохимическое превращение анализируемого вещества. Этот метод основан на законе Фарадея:

$$m = M \cdot J \cdot t / n \cdot F$$

Здесь: M – молярная масса вещества,

J – сила тока, t – время в секундах,

n – число электронов, F – число Фарадея.

Сущность потенциометрического анализа

Потенциометрический анализ – основан на измерении разности потенциалов между разнородными электродами, погруженными в анализируемый раствор.

Электроды с постоянной величиной потенциала называются стандартным электродом. К ним относятся хлорсеребряный электрод ($Ag^0/AgCl/KCl$) и каломельный электрод ($Hg^0/Hg_2Cl_2/KCl$). Величину потенциалов в электроде рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 + 0,059 / n \lg [Ox] / [Red]$$

Здесь: E_p – равновесный потенциал, E^0 – стандартный потенциал,

n – число электронов, $[ox] / [red]$ – молярное отношение окисленной и восстановленной формы

Хлорсеребряный и каломельный электроды представляют собой металл, покрытый слоем своей труднорастворимой соли, которая находится в контакте с насыщенным раствором KCl. Хлорид ион, одноименный с анионом нерастворимого осадка, подавляет растворимость и без того мало-растворимого осадка, таким образом, отношение $[Ag^+] / [Ag]$ не меняется, отношение $[ox]/[red]$ становится постоянным. Электроды, потенциал которых чувствителен к концентрации определяемых ионов, называют **индикаторными электродами**. Потенциал индикаторного электрода изменяется отношения концентрации окисленной и восстановленной формы анализируемого элемента (вещества).

Существуют два вида индикаторных электродов:

1. Металлическая пластинка, погруженная в раствор его соли. Например, медная пластинка, погруженная в раствор $CuSO_4$ или пластинка серебра, погруженная в раствор $AgNO_3$

$$E_M = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Cu^{+2}]/[Cu^0] = 0,43 + 0,059/2 \lg[Cu^{2+}]$$

Поскольку концентрация восстановленной формы в пластинке постоянна, величина потенциала электрода зависит от концентрации соответствующих ионов металлов.

2. Ион селективные, мембранные (стеклянные) электроды, на поверхности которых возникает мембранный потенциал. Мембранный стеклянный электрод часто применяется на рН-метрах для определения концентрации $[H^+]$.

Устройство и принцип работы рН-метра

рН-метр состоит из электрохимической ячейки с анализируемым раствором, в которую погружены стандартный и индикаторный электроды, а также блока измерения разности потенциалов. рН-метр снабжают бюреткой для титрования и магнитной мешалкой.

Перед проведением измерений необходимо провести калибровку рН-метра, пользуясь шкалой стандартных буферных растворов.

Калибровка рН-метра выполняется нижеследующими буферными растворами:

№	Буферный раствор	$t^0 = 20^0C$, рН	Ёмкость буферного раствора моль/л
1	0,05 мол/л гидрооксалат калия	1,68	0,070
2	0,25 м гидрофталат калия	6,88	0,029
3	0,01 м бура	9,22	0,02
4	$Ca(OH)_2$ насыщ. раствор	12,45	0,09

Сущность калибровки сводится к тому, что стрелку рН-метра с помощью ручки «калибровка» подводят на соответствующую величину рН буферного раствора, залитого в ячейку.

Принцип работы рН-метра

1. Подключение рН-метра к источнику сигнала.
2. Стеклянные электроды промыть промывалкой и протереть фильтровальной бумагой.
3. В электрохимическую ячейку налить анализируемый раствор.

4. Электроды опустить в раствор на расстоянии 0,5-1 см от дна стакана.
5. Записать показания значений рН по шкале рН-метра.

Лабораторная работа

Определение массы серной кислоты в окрашенном растворе рН-метрическим титрованием

Одним из преимуществ инструментальных методов является то, что инструментальное титрование проводят без индикатора. Для иллюстрации такой возможности поставлена задача определения кислоты в окрашенном технологическом растворе, где использование кислотно-основных индикаторов не представляется возможным.

Выполнение работы: В электрохимическую ячейку объемом 50 см³ с помощью пипетки Мора наливают 10,00 см³ окрашенного анализируемого раствора серной кислоты, опускают магнитный смеситель и погружают туда индикаторный электрод и электрод сравнения. Доливают в стакан воды так, чтобы рабочие участки электродовгрузились в раствор и не касались магнитного смесителя. Устанавливают бюретку с титрантом (щелочью) над электрохимической ячейкой.

Потенциометрическое (рН-метрическое) титрование

До титрования включают магнитную мешалку и записывают величину рН раствора на рН-метре. В начале титрования прибавляют по 2 см³ титранта, наблюдая прирост рН значений и записывают эти значения в нижеследующую таблицу:

V _{NaOH} , мл	ΔV	рН	ΔрН	ΔрН / ΔV

Прибавляют объем титранта сначала 2, 4, 6, 8 см³, затем, при заметном росте величины рН 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 12 и далее по 2 см³ – 14, 16, 18, 20 см³. Скачок титрования наблюдается при небольшом изменении объема добавленного титранта между 9 – 11 см³. По данным таблицы строят график интегральной зависимости рН от объема титранта, израсходованного на титрование.

В некоторых случаях, при титровании слабых электролитов, скачок титрования получается не резким, в этих случаях строят дифференциальный график титрование в координатах ΔрН / ΔV от объема прибавленного титранта.

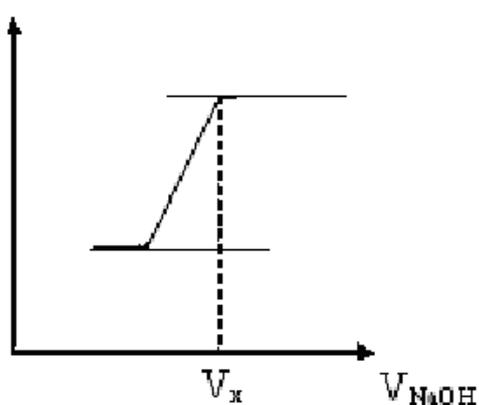


Рис. 1. Вид интегральной кривой титрования

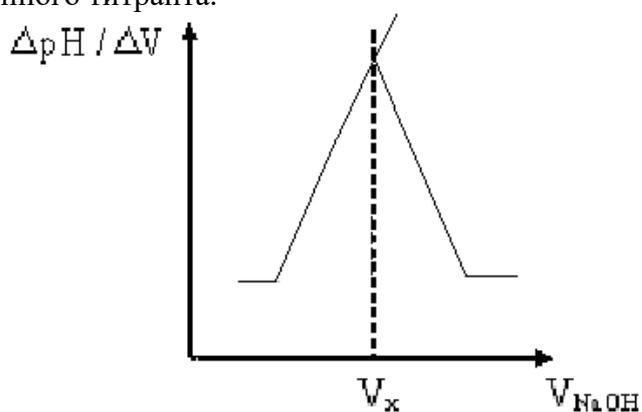


Рис. 2. Дифференциальный вид кривой титрования

Для определения объема титранта соответствующей точки эквивалентности опускают перпендикуляр на ось абсцисс из средней точки скачка титрования или максимума из графика дифференциальной зависимости.

Массу кислоты рассчитывают по формуле:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{Э_{H_2SO_4} \cdot N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{1000}$$

Рассчитайте массу H_2SO_4 в 500 см^3 технологического раствора и его титр.

Контрольные вопросы

1. Сущность закона Нернста.
2. Виды применяемые электроды в потенциометрии.
3. Устройства прибора рН-метра.
4. Виды кривые в потенциометрии.

Тестовые вопросы

1. Сущность калибровочного графика.

- А) корректировка (исправление) показаний измерительного устройства с помощью эталонных растворов
- В) графическая зависимость показаний прибора от концентрации анализируемого вещества
- С) графическая зависимость показаний прибора от концентраций эталонных растворов анализируемого вещества
- Д) линейная зависимость показаний прибора от количества добавленного титранта
- Е) линейная зависимость показаний прибора от объема раствора

2. Гипсохромное смещение в спектрах поглощения.

- А) повышение интенсивности полосы поглощения.
- В) понижение интенсивности полосы поглощения.
- С) длинноволновое смещение максимума полосы поглощения.
- Д) коротковолновое смещение максимума полосы поглощения.
- Е) Изменение окраски раствора в зависимости от поглощения их лучей.

3. Какую роль выполняет (дифракционная решётка) кварцевая призма и выходная щель в спектрофотометрах.

- 1) источника излучения 2) селектора
- 3) детектора 4) преобразователя 5) монохроматора
- А) 1 В) 2 С) 5 Д) 3,4 Е) 2,5

4. Укажите источник излучения в методе фотоэлектроколориметрии.

- А) водородная лампа В) кислородноцеэиевая лампа
- С) лампа накала Д) кварцевая лампа
- Е) дейтериевая лампа

5. Гиперхромный эффект в спектрах поглощения.

- А) повышение интенсивности полосы поглощения.
- Б) понижение интенсивности полосы поглощения.
- С) длинноволновое смещение максимума полосы поглощения.
- Д) коротковолновое смещение максимума полосы поглощения.
- Е) Изменение окраски раствора в зависимости от поглощения их лучей.

6. Укажите сущность ионообменной хроматографии.

- А) основан на обмене иона титранта с ионом анализируемого вещества
- В) основан на обратимом обмене ионов раствора титранта и ионита
- С) это равновесный обмен ионов стандартного вещества с определяемым ионом
- Д) обратимый обмен ионов анализируемой смеси с ионогенными группами ионита

- Е) осаждение ионов разделяемой смеси катионитами или анионитами
- 7. На каком законе основаны количественные определения методом кулонометрии.**
 А) эквивалентов В) Ома С) Фарадея Д) Гей-Люссака Е) Пруста
- 8. Какой индикаторный электрод используется в рН-метрии.**
 А) хлорсеребряный В) платиновый
 С) каломельный Д) ртутный капающий электрод
 Е) стеклянный мембранный электрод
- 9. Какие электроды используются в полярографии.**
 А) хлорсеребряный
 В) хингидронный
 С) каломельный
 Д) ртутный капающий электрод
 Е) стеклянный мембранный электрод
- 10. Батохромное смещение в спектрах поглощения.**
 А) повышение интенсивности полосы поглощения.
 В) понижение интенсивности полосы поглощения.
 С) длинноволновое смещение максимума полосы поглощения.
 Д) коротковолновое смещение максимума полосы поглощения.
 Е) Изменение окраски раствора в зависимости от поглощения их лучей.

Занятие № 18. Ионообменная хроматография. Определение массы Na_2SO_4 в сухом препарате.

Цель занятия – дать понятие о хроматографических методах анализа. Определить массу Na_2SO_4 методом ионообменной хроматографии.

Значимость темы: Хроматографические методы анализа являются экспрессным, универсальным методом и применяются для качественного и количественного анализа лекарственных, а также биологически активных веществ. Знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимы для изучения последующих тем.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия	Подтверждение подлинности витаминов и лекарственных препаратов
Токсикологическая химия	Качественный и количественный анализ токсинов
Фармакогнозия	Изучение качественного и количественного состава лекарственных форм

Хроматография является современным физико-химическим методом и очень широко применяется для анализа лекарственных и биологически активных веществ.

Хроматографические методы – основаны на избирательном поглощении компонентов смеси твердыми (или жидкими сорбентами, нанесенными на твердый носитель) веществами-адсорбентами. Общая сущность хроматографических методов анализа сводится к тому, что анализируемая смесь веществ в составе подвижной фазы, то есть носителя (газа или жидкости), продвигаясь через стационарную, неподвижную фазу, разделяется из-за различного сродства разделяемых компонентов смеси к неподвижной и подвижной фазе.

Тонкослойная хроматография выполняется на тонком слое сорбента, нанесённого на пластинку. На стартовую линию, начерченную мягким карандашом на расстоянии 1,5 см от края хроматографической пластинки, наносят одну каплю смеси разделяемых компонентов и пластинку опускают в колонку со специально подобранной элюентной жидкой фазой. Анализируемая смесь веществ в составе подвижной фазы, продвигаясь через стационарную неподвижную фазу, разделяется из-за различного сродства разделяемых компонентов к неподвижной и подвижной фазе. После того, как линия смачивания элюентом (линия фронта) достигнет 10-12 см от старта, хроматографическую пластинку вынимают из колонки, сушат и опрыскивают специальными реагентами (проявителем), образующими окрашенные пятна хроматографическую пластинку в форме эллипса.

Качественный анализ проводят по величине R_f , вычисляемой отношением двух отрезков: расстояния от линии старта до центра пятна (а) на расстояние от линии старта до фронта (в) хроматографической пластинки.

По величине площади пятна выполняют количественный анализ.

Сущность и выполнение газо или газо-жидкостной хроматографии:

Газовая или газо-жидкостной хроматография проводится на стационарных приборах. Сущность метода заключается в следующем:

Через колонку, представляющую собой трубку небольшого диаметра, наполненную твердым сорбентом, при постоянной температуре, пропускают подвижную фазу газа, в составе которого имеется анализируемая смесь веществ. В хроматографической колонке протекает многократный процесс перераспределения разделяемых компонентов между подвижной и неподвижной фазами. На выходе из колонки разделенные на индивидуальные вещества компоненты смеси, поступают с потоком газа в детекторе и регистрируются в виде соответствующих сигналов.

Графическую зависимость интенсивности сигнала детектора от времени удерживания компонентов смеси в колонке называют **хроматограммой**, на которой каждой компоненте смеси отвечает соответствующий пик. *По времени удерживания вещества на колонке (положение пика на оси абсцисс хроматограммы) проводят качественный, а по площади пика количественный анализ.*

Ионнообменная хроматография

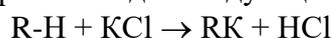
Ионнообменная хроматография основана на реакции ионного обмена между ионогенными группами ионита и анализируемого электролита.

Ионитами называют высокомолекулярные соединения, содержащие в боковой цепи ионогенные группы.

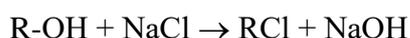
В зависимости от природы ионогенных групп, иониты подразделяются на:

1. **Катиониты** – иониты, обменивающие протоны на катион электролита. Например, катионит универсальный КУ-2 – в котором ионогенной группой является сульфогидрильная группа (SO_3H).
2. **Аниониты** – иониты, обменивающие ион гидроксид на **анион** электролита. Например, АВ-17 в боковой цепи содержит группу триметил аммония $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$.

При пропускании через колонку, наполненную катионитом, раствора электролита, из колонки вытекает кислота. При этом идет следующая реакция:



При пропускании через колонку, наполненную анионитом, раствора электролита, из колонки вытекает щелочь.



Элюат, вытекший из катионита, титруют алкалиметрически и вычисляют массу электролита.

Ионнообменная хроматография является универсальным методом и применяется при количественном определении сильных электролитов.

Иониты применяются также для опреснения морской воды.

Мерой работоспособности ионита является *удельная ёмкость катионита*.

Число миллиграмм эквивалентов катиона, удерживаемое одним граммом сухого катионита, называют удельной ёмкостью катионита. Для определения ёмкости катионита 1 г сухого катионита заливают 100 мл 0,1 н раствора хлорида кальция, перемешивают, смывают из колонки элюат до нейтральной реакции и 25 мл аликвоты элюата титруют раствором щелочи точной нормальности, используя индикатор метилоранж. Вычисление удельной ёмкости проводят по формуле:

$$E = 4NKV \cdot 1000 / Q (100 - W) \quad \text{мг} \cdot \text{экв} / \text{г}$$

где NKV – нормальность щелочи (N), поправочный коэффициент (K) и объем щелочи (V).

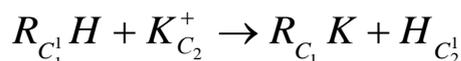
Q – масса сухого катионита,

W – влажность катионита, вычисляемая по формуле $W = (Q_{\text{влаж.}} - Q_{\text{сух.}}) 100 / Q_{\text{влаж.}}$

$Q_{\text{влаж.}}$ и $Q_{\text{сух.}}$ – соответственно массы влажного и сухого катионита.

Восстановление работоспособности (регенерацию) катионита проводят обработкой катионита 4% раствором соляной кислоты с последующим промыванием его водой до нейтральной среды.

Применив закон действующих масс к реакции ионного обмена:



Получим выражение константы:

$$K_p = C_1 \cdot C_2^1 / C_1^1 \cdot C_2$$

где C_1 и C_1^1 – концентрация ионогенных групп, замещающих протон,

C_2 и C_2^1 – общая и удержанная ионитом концентрация катиона.

Если $K_p = 1$ сорбируемость вытесняемого иона водорода и катиона одинаковы, то обмен не происходит. При $K_p > 1$ ионный обмен эффективен, а при $K_p < 1$ сорбируемость катиона меньше, чем протона, поэтому ионный обмен невозможен. Чем больше разница констант ионного обмена разделяемых ионов, тем эффективнее их разделение.

Лабораторная работа

Определение массы Na_2SO_4 в контрольном растворе методом ионнообменной хроматографии

В начале работы проверяют среду элюата, вытекающего из колонки, наполненной набухшим катионитом КУ-2.

Удостоверившись в нейтральности среды элюата, в колонку с ионитом добавляют 10 см³ аликвотной части исследуемого раствора Na_2SO_4 . Скорость элюирования регулируют винтовым зажимом и устанавливают скорость – капля в секунду. Элюат собирают в колбу для титрования. Через некоторое время, проверив среду в капле элюата, наблюдают покраснение индикаторной бумаги как следствие обмена катиона электролита на протон ионита.

Колонку промывают до нейтральной среды и собранный элюат титруют раствором щелочи точной нормальности.

Массу электролита рассчитывают по формуле:

$$m_{Na_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{Na_2SO_4}}{1000} \quad \text{г/см}^3$$

Контрольные вопросы

1. Сущность и основные понятия хроматографического метода.
2. Виды хроматографических методов:
 - а) по механизму разделения компонентов смеси;
 - б) по технике эксперимента;
 - в) по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы.
3. Сущность тонкослойной хроматографии, ее применение при качественном и количественном анализе.
4. Сущность осадочной и пиковой хроматографии и применение в анализе.
5. Сущность и применение ионообменной хроматографии.
6. Иониты и их разновидности.
7. Емкость катионита.
8. Регенерация катионита.

Ситуационные задачи

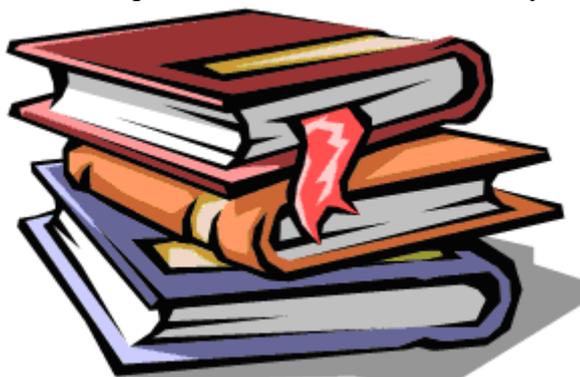
1. Рассчитайте по результату лабораторной работы массу Na_2SO_4 , содержащуюся в 500 мл контрольного раствора.
2. Предскажите среду элюата при пропускании морской воды через:
 - а) катионит, б) анионит, в) при пропуске элюата, вытекшего из катионит через колонку с анионитом.

Укажите последовательность работы определения массы Na_2SO_4 по ионообменной хроматографии (блиц-игра)

№	Действия	I группа	II группа	Оценка перепод.	
				I	II
1.	Промыть колонку до нейтральной среды				
2.	Расчет массовой доли Na_2SO_4 в навеске				
3.	Элюирование исследуемого раствора до установления нейтральной среды элюата				
4.	Заправить колонку аликвот-ным объемом исследуемого раствора				
5.	Определить pH элюата				
6.	Отрегулировать оптималь-ную скорость элюирования				
7.	Алкалиметрическое титрование элюата, вытек-шего из колонки				

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

Форма и содержание самостоятельного обучения



Самостоятельное обучение студентов по предмету «Аналитическая химия» является составной частью процесса изучения данного предмета и обеспечивается методическими и информационными ресурсами.

Студенты слушают лекции преподавателей на занятиях, решают проблемы и решают их. Вне аудитории студент готовится к занятиям, интерпретирует литературу, решает проблемы и вопросы, которые задаются в качестве домашней работы. Он также читает и публикует дополнительную литературу по более широкому кругу тем и пытается решить эту тему. Независимые результаты обучения будут оцениваться по рейтинговой системе.

Получение домашних заданий, самостоятельное чтение дополнительных книг и литературы, изучение новой информации, определение способов поиска и поиска необходимой информации, сбор данных и исследования с использованием Интернета в рамках академического круга. или самостоятельно использовать научные источники для подготовки научных статей и лекций, углубить знания учащихся о классе, развить их самостоятельное мышление и творческие способности. Поэтому самостоятельная учебная деятельность не может быть эффективной.

Независимый бизнес-комплекс по предмету «Аналитическая химия» охватывает все предметы дисциплины и структурирован в виде 18 тем на один семестр.

Самостоятельная работа

№		Часы
1.	Классификация катионов с сероводородным и фосфатным методами.	4
2.	Кислотно–основное равновесие, применение в аналитической химии.	4
3.	Гидролиз. Буферная система. Качественные реакции Li^+ , Hg_2^{+2} , Sr^{+2}	4
4.	Аналитические реакции и схема анализа смеси Zn^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , NH_4^+ , Hg_2^{+2}	4
5.	Органические реагенты, применение их в анализе.	4
6.	Применение препараты анионов в медицине. Качественные реакции $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, Br^-	4
7.	Методы разделения и концентрирования веществ в аналитической химии.	4
8.	Гравиметрия. Определение содержания железа (II) в соли Мора гравиметрическим методом.	4
9.	Определение фармацевтических препаратов уротропина, NH_3 , Na_2CO_3 методами ацидометрии и алкалиметрии.	4
10.	Нитритометрия. Титрант и индикатор метода. Определение	4

	сульфаниламидных препаратов.	
11.	Количественное определение H_2O_2 перманганометрическим и иодометрическим методами.	4
12.	Бромато-, бромометрия, цериметрия.	4
13.	Методы осадительного титрования. Гексацианофератометрия и сульфатометрия.	4
14.	Определение Fe(III) фотометрическим методом.	4
15.	Эмиссионный метод. Нефлометрия, турбидиметрия.	4
16.	Масс-спектрокопия, структура, применение.	4
17.	Высокоэффективная жидкостная хроматография, структура, использование.	4
18.	ЯМР-спектрокопия.	4

Написание оценок по контрольным типам учащихся осуществляется следующим образом:

Рассчитаем среднее арифметическое значение текущего контроля:

сумма всех текущих проверок включена в стоимость самостоятельного обучения, а количество уроков разделено на независимые учебные единицы, а значения объединены в случае необходимости:

СС (сумма баллов) Самостоятельная работа (оценка): $(17 * 1 ** = 18) = 4,5$
округлено - 5

СС (сумма баллов) Самостоятельная работа (оценка): $(17 * 1 ** = 18) = 4,4$
округлено - 4

* - количество уроков; ** - Самостоятельная работа.

Когда количество классов составляет 14, 16, 17 или 20, добавляется это число 1 (самообучение).

Основная литература

1. Харитонов Ю.Я. «Аналитическая химия. Аналитика ». I-II том. Москва «Высшая школа» 2014 г.

Дополнительная литература

1. Кристиан Г. Аналитическая химия. Часть 1, 2 пере.с англ. М. БИНОМ. 2009.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
3. Харитонов Ю.Я. «Аналитическая химия. Аналитика». I-Птом. Москва «Высшая школа» 2003 г.
4. Fayzullaev O. «Analitik kimyo asoslari». Darslik/Yangi asr avlodi, 2006.
5. Mirkomilova M. «Analitik kimyo». O'zbekiston, Toshkent. 2001.
6. Analitik kimyo" farmatsiya fakulteti 2 kurs talabalari uchun o'quv-uslubiy qo'llanma, T. 2018 y.

Интернет-ресурсы:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

ГЛОССАРИЙ

Название	на русском языке	на английском языке
Аналитическая реакция	реакции, сопровождающиеся внешним аналитическим эффектом, позволяющим получить информацию о наличии элемента	reactions accompanied by external analytical effect that allows to obtain information about the presence of the element
Реагент	реакции, сопровождающиеся внешним аналитическим эффектом, позволяющим получить информацию о наличии элемента	reactions accompanied by external analytical effect that allows to obtain information about the presence of the element
Специфическая реакция	аналитические реакции, внешний эффект которых характерен только для одного иона (молекулы) в сложной смеси	analytical reactions which only the external effect is characteristic for one ion (molecules) in the complex mixture of
Селективная реакция	аналитические реакции, внешний эффект которых характерен и избирателен для небольшого числа ионов	Analytical reactions externality which is selective and is characterized by a small number of ions
Группавая реакция	аналитические реакции, внешний эффект которых характерен для группы ионов, соответствующие им реагенты называют групповыми реагентами	Analytical reactions external effect which is characteristic of the group of ions, the corresponding reagents called group reagents
Чувствительность аналитической реакции	характеризуется возможностью обнаружения с ее помощью минимального содержания открываемого иона в растворе и выражается четырьмя взаимосвязанными параметрами.	characterized by the ability to detect with the help of the minimum content of the opened ion in solution and is expressed by four interdependent parameters.
Открываемый минимум	минимальное количество m_{\min} (или концентрация C_{\min}) компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой заданной вероятностью.	minimum quantity m_{\min} (C_{\min} or concentration) of the component, which can be detected with a sufficiently high given probability.
Предельная концентрация	наименьшая концентрация предельно разбавленного раствора при которой вещество (ион) может быть обнаружено данной реакцией	smallest maximum concentration of a dilute solution in which the agent (ion) may be detected by this reaction
Предельное разбавление	объем раствора предельно низкой концентрацией, в котором содержится 1г обнаруживаемого вещества	volume of the solution is extremely low concentration, which contains the detectable substance 1g
Минимальный объем	предельно разбавленного раствора (V_{\min}), необходимый для обнаружения открываемого иона (вещества) данной реакцией	extremely dilute solution (V_{\min}) required to detect the opened ion (substance) of the reaction
Систематический	основан на разделении ионов по	separation based on analytical ion

анализ	аналитическим группам с помощью групповых реагентов. Определение проводят внутри каждой группы отдельно в определенной последовательности	groups using reagents group. Determination conducted within each group separately in sequence
Дробный анализ	основан на обнаружении иона непосредственно из отдельной порции анализируемой смеси специфическими или селективными реагентами	It based on the detection of ions directly from separate portions of the mixture being analyzed selective or specific reagents
Стандартный раствор	раствор установочного вещества, стандарта, точной концентрации, используемый для стандартизации установления точной концентрации раствора титранта	solution adjusting agents, standard, accurate concentration is used to establish an accurate standardization rast-vora titrant concentration
Эквивалентная точка	момент титрования, при котором реагировали равноценные (эквивалентные) количества титранта и титруемого вещества	titration point at which we react equivalent (equivalent) and titrated amounts of titrant substances
Индикатор	вещество, изменяющее свою окраску в узком интервале pH (или равновесного окислительно-восстановительного потенциала) вблизи точки эквивалентности, указывая на конец титрования	a substance that changes its color in a narrow pH range (or equilibrium redox potential) near the point of equivalence, pointing to the end of titration
Конец точки титрования	величина pH, при которой происходит резкое изменение окраски индикатора, соответствующее величине показателя титрования pT_{Jnd}	the pH at which there is a sharp change in color of the indicator, a corresponding index value titration pT_{Jnd}
Скачок титрования	резкое изменение pH или $E_{равн.}$ титруемого раствора вблизи точки эквивалентности	a sharp change in pH or $E_{равн.}$ titrated stretch thief near the equivalence point
Прямое титрование	титрант непосредственно взаимодействует с анализируемым веществом.	titrant directly interacts with the analyte
Косвенное титрование	титрант взаимодействует с заместителем -эквивалентным количеством продукта реакции, образовавшегося при реакции первого реагента с анализируемым веществом.	titrant interacts with substituent - equivalent amount of reaction product formed during the reaction of the first reactant with the analyte.

ПРИЛОЖЕНИЕ

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



«Утверждаю»

Проректор по учебной и воспитательной
работе

Z.A. Yuldashev
З.А.Юлдашев

« 7 »

2020 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Область знаний: 500000 - Здоровоохранение и социальное обеспечение

Сфера образования: 510000 - Здоровоохранение

Образовательное направление: 5510600 – Промышленная фармация (по видам)

Всего академических часов: 188

Из них:

Лекции: 36 (3 семестр - 36 часов)

Лабораторные занятия: 72 (3 семестр - 72 часа)

Самостоятельная работа: 80 (3 семестр - 80 часов)

Ташкент - 2020

Рабочая программа была подготовлена на основе типовой программы по предмету «Аналитическая химия», утвержденной приказом Министерства Здравоохранения Республики Узбекистана от 02.10.2018 года протокол № 564 (Приложение 4).

Учебная рабочая программа обсуждена и утверждена на заседании Центрального методического совета Ташкентского фармацевтического института от 07.07.2020 года протокол № 12.

Составители:

- | | |
|----------------|--|
| А.А. Шабилалов | - профессор кафедры аналитической химии Ташкентского фармацевтического института, д.х.н. |
| М. Фатхулласва | - заведующая кафедрой аналитической химии Ташкентского фармацевтического института, к.х.н., доцент |

Рецензенты:

- | | |
|------------------|---|
| З.А.Сманова | - заведующая кафедрой аналитической химии химического факультета Национального университета Республики Узбекистан, д.х.н., профессор. |
| Н.А.Юнусходжаева | - доцент кафедры фармацевтической химии Ташфарми, д.ф.н., доцент |

Декан факультета
промышленной фармации
Ташфарми
30.06.2020 г. №.11



З.У. Маматкулов

Заведующая кафедрой
аналитической химии
25.06.2020 г. №.18



М.Фатхулласва

ВВЕДЕНИЕ

I. Методические указания по преподаванию предмета

Целью курса аналитической химии является применение знаний, навыков и умений, которые расширяют существующие методы анализа и разрабатывают новые методы анализа и теоретические основы аналитической химии у студентов, а также правильно применяют полученные результаты для оценки.

Следующие требования выполняются для знаний, навыков и способностей студентов. Студент должен:

- иметь представление о теоретических основах современной аналитической химии, задачах химического анализа, способах его реализации, роли и значении аналитической химии в практической работе фармацевта;

- проводить все процессы качественного и количественного анализа веществ, готовить и стандартизировать растворы, знать и использовать основные типы оборудования, используемого при анализе;

- иметь возможность самостоятельно использовать литературу по аналитической химии, уметь брать средние пробы, анализировать чертежи, проводить качественный и количественный анализ вещества, уметь пользоваться аптечными и аналитическими весами и измерительными приборами.

Интеграция аналитической химии с другими дисциплинами:

Для успешного освоения предмета аналитической химии студенты должны обладать достаточными знаниями, навыками и квалификацией по следующим предметам:

- неорганическая химия;
- органическая химия;
- физико-коллоидная химия;
- фармацевтическая химия;
- токсикологическая химия
- фармакогнозия

2. Лекция

Таблица 1

№	Темы лекций	Часы
3-семестр		
1	Введение. Основные понятия современной аналитической химии, цель и задачи. Краткая история развития предмета.	2
2	Химические реакции основных процессов анализа. Состояние ионов в растворе. Ионная сила, коэффициент активности. Классификация растворителей.	2
3	Основные виды химического равновесия. Применение гетерогенного равновесия в аналитической химии.	2
4	Окислительно-восстановительные равновесия в химической системе. Факторы влияющие на ОВР. Уравнение Нернста.	2
5	Равновесие комплексообразования. Факторы влияющие на комплексообразование.	2
6	Экстракционное равновесие. Факторы влияющие на равновесие.	2

7	Основные понятия хроматографического анализа. Классификация. Виды хроматографии.	2
8	Количественный анализ. Классификация. Гравиметрия, ее классификация. Основные этапы гравиметрии в осадительном методе.	2
9	Титриметрический анализ. Основные понятия. Требования к реакциям титриметрии. Классификация титриметрии. Кислотно–основное титрование.	2
10	Индикаторы кислотно–основного титрования. Ионная, хромофорная и ионно-хромофорная теория индикаторов. Понятия о кривых и скачка кислотно–основного титрования.	2
11	Окислительно-восстановительное титрование. Классификация. Уравнения Нернста. Факторы, влияющие на скорость и редокс пары потенциала ОВР. Виды титрования. Индикаторы.	2
12	Перманганатометрия. Сущность метода. Титрант и условие проведения метода. Применение.	2
13	Методы осадительного титрования, классификация, индикаторы. Кривая титрование. Аргентометрия.	2
14	Комплексометрическое титрование. Кривая титрование. Металлохромные индикаторы. Применение Трилон Б в анализе.	2
15	Инструментальные методы анализа. Классификация. Молекулярный спектральный анализ. Фотоэлектроколориметрия.	2
16	Спектрофотометрия. Применение в качественном и количественном анализе.	2
17	Электрохимические методы анализа. Основные законы. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.	2
18	Хроматографические методы количественного анализа. Плоскостная и ионообменная хроматография. Гельевая хроматография.	2

Всего: 36

Лекции проводятся в аудитории, оснащенной мультимедийными устройствами, необходимыми для объяснения материала академическим группам.

3. Лабораторные занятия

План урока (хронологическая карта):

1. Вступительная часть темы - 5 минут;
2. Проверка знаний студентов в устной форме - 30 минут;
3. Объяснение темы: (учитель исправляет ошибки студентов и обобщает ответы) - 10 минут;
4. Проверка тетрадей-дневников студентов: (необходимо учитывать правильность написания катионных и анионных аналитических реакций, условий реакций, приготовление и стандартизацию растворов, определение концентрации и титра раствора, определение количества лекарственных веществ в контрольном образце) - 15 минут;
5. Лабораторная работа: (лабораторную работу выполняет студент, готовый к теме, у которого тетрадь заполнена согласно всем требованиям, т.е. студент, получивший разрешение преподавателя выполнять лабораторную работу; процесс выполнения контролируется преподавателем) - 80 минут;
6. Прием выполненных работ - 20 минут.

Итого: 160 минут.

Таблица 2

№	Тема лабораторных занятий	Часы
3-семестр		
1	Правила техники безопасности в химической лаборатории. Аналитические реакции катионов I группы: Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Схема анализа смеси катионов I группы.	4
2	Аналитические реакции катионов II и III групп: Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Схема анализа смеси катионов II и III групп. Решение задач на чувствительность аналитической реакции.	4
3	Аналитические реакции катионов IV группы : Al^{3+} , Zn^{+2} , Cr^{3+} . Схема анализа смеси катионов IV группы. Решение задач на ионную силу и на ПР.	4
4	Аналитические реакции катионов V и VI группы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} . Схема анализа смеси катионов V и VI группы.	4
5	Аналитические реакции анионов I группы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} . Решение задач на ОВР и pH растворов.	4
6	Аналитические реакции анионов II-III групп: Cl^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- .	4
7	Разделение и обнаружение катионов экстракционными и хроматографическими методами. Решение задач по комплексному соединению.	4
8	Анализ сухой соли неизвестного состава.	4
9	Проверка емкости мерной посуды. Приготовление стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	4
10	Приготовление рабочих растворов NaOH и H_2SO_4 .	4
11	Стандартизация растворов NaOH и H_2SO_4 . Определение массы Na_2CO_3 и NaHCO_3 в контрольном растворе.	4
12	Определение массовой доли NH_4Cl в сухом препарате. Решение задач.	4
13	Перманганатометрия. Приготовление и стандартизация раствора KMnO_4 . Определение массы Fe(II) в растворе соли Мора. Решение задач.	4
14	Комплексонометрия. Приготовление стандартного раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и рабочего раствора трилона Б, стандартизация. Определение жесткости воды. Решение задач.	4
15	Фотоколориметрия. Определение массы Cu(II) в контрольном растворе.	4
16	Спектрофотометрия. Определение массовой доли резорцина в препарате.	4
17	Потенциометрия. Определение массы H_2SO_4 pH-метрическим методом.	4
18	Определение массы Na_2SO_4 в контрольном растворе методом ионообменной хроматографии.	4

Всего: 72

Лабораторные занятия проводятся в специально оборудованных помещениях (вытяжной шкаф, водопровод, газ, лабораторные столы, реагенты, специальное оборудование). На каждом занятии студент должен быть в халате и колпачке, должен быть ознакомлен с правилами безопасности.

4. Практические навыки студентов по предмету

№	Тема лабораторных занятий	Практические навыки студентов по предмету
3-семестр		
1	Правила техники безопасности в химической лаборатории. Аналитические реакции катионов I группы: Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Схема анализа смеси катионов I группы.	<ul style="list-style-type: none"> -должны знать, что многие используемые вещества в аналитической химии, в некоторой степени токсичны, поэтому при их использовании необходимо следовать правилам безопасности; - должны знать, что категорически запрещается пробовать анализируемые вещества и реагенты, и перед началом работы должны ознакомиться с общими и специальными правилами лабораторной работы; - должны уметь применять качественные реакции для анализа катионов I группы и выполнять их на практике; - уметь анализировать катионы группы I из смеси неизвестного состава; - должны уметь создавать подходящую среду для определения групп катионов в лекарственных веществах.
2	Аналитические реакции катионов II и III групп: Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Схема анализа смеси катионов II и III групп. Решение задач на чувствительность аналитической реакции.	<ul style="list-style-type: none"> - должны уметь проводить специфические реакции на катионы II и III аналитической группы и подбирать реагенты для этой группы; - должны уметь рассчитать чувствительность аналитической реакции, силу и активность ионов, а также проводить расчеты, необходимые для приготовления растворов. - уметь анализировать катионы группы II и III из смеси неизвестного состава;
3	Аналитические реакции катионов IV группы : Al^{3+} , Zn^{+2} , Cr^{3+} . Схема анализа смеси катионов IV группы. Решение задач на ионную силу и на ПР.	<ul style="list-style-type: none"> - должен выполнять реакции для катионов IV группы; -уметь выбирать реагенты для групп, использовать специфические реакции для выделения и идентификации катионов IV аналитической группы; - уметь проводить предварительные испытания в тестируемом растворе; - должен уметь отличать катионы IV группы от других катионов; - уметь анализировать катионы группы IV из смеси неизвестного состава; - уметь анализировать лекарства, имеющие в своем составе катионы этой группы.
4	Аналитические реакции катионов V и VI группы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} . Схема анализа смеси катионов V и VI группы.	<ul style="list-style-type: none"> - должен выполнять реакции для катионов V и VI группы; -уметь выбирать реагенты для групп, использовать специфические реакции для выделения и идентификации катионов V и VI аналитической группы; -уметь анализировать катионы группы V и VI из

		<p>смеси неизвестного состава;</p> <ul style="list-style-type: none"> - знать специальные реакции для определения катионов этой группы в лекарственных препаратах.
5	<p>Аналитические реакции анионов I группы: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}. Решение задач на ОВР и рН растворов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - уметь проводить аналитические реакции анионов I группы; - должен уметь выбирать анионы и реагенты в соответствии группам; - уметь сравнивать свойства серосодержащих анионов I группы.
6	<p>Аналитические реакции анионов II-III группы: Cl^-, J^-, NO_3^-, CH_3COO^-.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - уметь выполнять аналитические реакции анионов II и III группы; - уметь сравнивать свойства анионов I группы, содержащие серу, II группы, содержащие галогены, а также III группы, содержащей азот.
7	<p>Разделение и обнаружение катионов экстракционными и хроматографическими методами. Решение задач по комплексному соединению.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - уметь определять ионы в растворе при использовании экстракции с помощью органических реагентов; - уметь анализировать смесь катионов методом экстракции; - уметь готовить тонкий слой фиксированной фазы-сорбента; - капнуть каплю анализируемого образца на поверхность сорбента; - хроматографировать анализируемую смесь растворителями - фазой растворителя с помощью элюента; - сделать хроматографические пятна; - определить тип веществ на хроматограмме.
8	<p>Анализ сухой соли неизвестного состава.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - уметь применять закон массовых отношений при разделении и идентификации катионов и анионов; - уметь выполнять процессы разделения и обнаружения катионов и анионов; - уметь определять состав неорганических соединений на основании
9	<p>Проверка емкости мерной посуды. Приготовление стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - должен уметь различать экспериментальную и точную мерную посуду, определять истинный объем мерной посуды; - должен уметь разбавлять раствор в мерной колбе до линии метки; - рассчитывать массу навески для приготовления стандартного раствора; - взвешивать точную навеску, используя аптечные и аналитические весы; - уметь растворять навеску в мерной колбе и разбавлять раствор до отметки; - рассчитывать концентрацию и титр стандартного раствора по точной навеске.
10	<p>Приготовление рабочих растворов NaOH и H_2SO_4.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - уметь приготовить 0,1 эквимольный раствор путем разбавления концентрированного раствора

		<p>щелочи до нужного объема;</p> <ul style="list-style-type: none"> - уметь приготовить 0,1 эквимольный раствор путем разбавления концентрированного раствора серной кислоты до нужного объема; - уметь стандартизировать приготовленный щелочной раствор с приблизительной концентрацией;
11	Стандартизация растворов NaOH и H ₂ SO ₄ . Определение массы Na ₂ CO ₃ и NaHCO ₃ в контрольном растворе.	<ul style="list-style-type: none"> - уметь стандартизировать приготовленный раствор серной кислоты с приблизительной концентрацией. - уметь титровать индикаторами 2х видов контрольный раствор, содержащий смесь карбонатных и бикарбонатных солей, определять их массу; - уметь определять массу NaOH и Na₂CO₃ в щелочи ацидометрическим титрованием.
12	Определение массовой доли NH ₄ Cl в сухом препарате. Решение задач.	<ul style="list-style-type: none"> - уметь приготовить 0,1 эквимольный раствор с точной навеской для определения массовой доли NH₄Cl в сухом препарате; - определять объем аликвот приготовленного раствора путем титрования раствором щелочи; - уметь рассчитывать массовую долю NH₄Cl в соли.
13	Перманганатометрия. Приготовление и стандартизация раствора KMnO ₄ . Определение массы Fe(II) в растворе соли Мора. Решение задач.	<ul style="list-style-type: none"> - уметь приготовить титруемый раствор KMnO₄ путем разбавления 5% раствора его; - уметь стандартизировать приготовленный раствор титранта раствором щавелевой кислоты. - уметь определять массу Fe(II) в контрольном растворе;
14	Комплексонометрия. Приготовление стандартного раствора MgSO ₄ · 7H ₂ O и рабочего раствора трилона Б, стандартизация. Определение жесткости воды. Решение задач.	<ul style="list-style-type: none"> - уметь приготовить стандартный раствор MgSO₄ · 7H₂O и трилона Б; - стандартизировать раствор титранта ЭДТА. - уметь определять жесткость воды;
15	Фотоколориметрия. Определение массы Cu(II) в контрольном растворе.	<ul style="list-style-type: none"> - уметь приготовить разбавлением стандартные растворы CuSO₄ · 5H₂O и аммиака; - определить оптическую плотность раствора, используя частоты светоиспускания цветных растворов; - уметь рисовать калибровочный график; - уметь определять неизвестную концентрацию раствора путем измерения оптической плотности на основании графика.
16	Спектрофотометрия. Определение массовой доли	<ul style="list-style-type: none"> - уметь рассчитывать навеску; - разбавлять в определенной мере раствор,

	резорцина в препарате.	полученный при растворении точной навески; -знать схему и использование схемы спектрофотометрии; - рисовать спектр поглощения; - рассчитывать результаты по спектрам.
17	Потенциометрия. Определение массы H_2SO_4 рН-метрическим методом.	- знать сущность рНметрии, определять рН буферного раствора; -титровать потенциометрически раствор сильной кислоты (основания); - рисовать интегральные и дифференциальные потенциометрического титрования, определять объем определенного титранта и массу вещества.
18	Определение массы Na_2SO_4 в контрольном растворе методом ионообменной хроматографии.	- иметь понятия о методах хроматографии; -определять массы Na_2SO_4 в контрольном растворе методом ионообменной хроматографии

5. Самостоятельная работа

Таблица 4

№		Часы
3-семестр		
14.	Классификация катионов с сероводородным и фосфатным методами.	4
15.	Кислотно–основное равновесие, применение в аналитической химии.	4
16.	Гидролиз. Буферная система. Качественные реакции Li^+ , Hg_2^{+2} , Sr^{+2}	4
17.	Аналитические реакции и схема анализа смеси Zn^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , NH_4^+ , Hg_2^{+2}	4
18.	Органические реагенты, применение их в анализе.	4
19.	Применение препараты анионов в медицине. Качественные реакции $S_2O_3^{-2}$, $B_4O_7^{-2}$, $C_2O_4^{-2}$, Br^-	4
20.	Методы разделения и концентрирования веществ в аналитической химии.	4
21.	Гравиметрия. Определение содержания железа (II) в соли Мора гравиметрическим методом.	4
22.	Определение фармацевтических препаратов уротропина, NH_3 , Na_2CO_3 методами ацидометрии и алкалиметрии.	4
23.	Нитритометрия. Титрант и индикатор метода. Определение сульфаниламидных препаратов.	4
24.	Количественное определение H_2O_2 перманганатометрическим и иодометрическим методами.	4
25.	Бромато-, бромометрия, цериметрия.	4
26.	Методы осадительного титрования. Гексацианофератометрия и сульфатометрия.	4
14.	Определение Fe(III) фотометрическим методом.	4
15.	Эмиссионный метод. Нефлометрия, турбидиметрия.	4
16.	Масс-спектроскопия, структура, применение.	4
17.	Высокоэффективная жидкостная хроматография, структура,	4

	использование.	
18.	ЯМР-спектроскопия.	4

Всего 80

Самостоятельная работа студента выполняется в виде реферата, тестов, презентаций, ситуационных задач с использованием интернет-ресурсов.

Курсовая работа по предмету.

Курсовые работы по предмету не запланированы.

6. Критерии оценки и контроля знаний студентов

Критерии контроля и оценки знаний студентов составлены согласно инструкции Ташкентского фармацевтического института, разработанной по положениям, зарегистрированными Министерством юстиции Республики Узбекистан 26 сентября 2018 года (регистрационный номер 3069), а также уставу Главного управления науки и медицинского образования Министерства здравоохранения от 5 декабря 2018 года «О системе контроля и оценки знаний студентов в высших учебных заведениях».

Тип контроля и критерии оценки

1-§. Типы контроля

1. Контроль знаний студентов осуществляется путем проведения текущего, промежуточного и итогового типов контроля.

2. Текущая учебная программа в течение семестра проводится во время учебных занятий для оценки знаний и практических навыков студентов по темам, представленным в учебной программе.

3. Текущий тип контроля может проводиться с 1 по 18 занятие (1 урок не рассматривается в начале семестра) в зависимости от характера предмета по каждому предмету.

4. Временный контроль проводится в течение семестра курса для того, чтобы оценить знания и практические навыки студентов после завершения соответствующего раздела учебной программы.

5. Промежуточный тип контроля может проводиться до 2х раз в семестре в зависимости от характера предмета.

6. Форма и продолжительность промежуточной формы контроля определяются соответствующим отделом в зависимости от характера предмета и часов, выделенных для предмета и утверждаемых учебно-методическим отделом или деканатом.

7. Промежуточный контроль по предметам менее 4 академических часов (72 часа) в неделю в течение семестра не проводится.

8. Студент должен будет выполнять практические, семинарские, лабораторные и самостоятельные задания, а также свою деятельность в ходе курса. Оценка проводится на основе критериев, изложенных в пункте 17 настоящей инструкции.

9. Итоговый контроль проводится по окончании предмета с целью определения степени усвоения теоретических знаний и практических навыков обучающегося по соответствующему предмету.

10. Форма итогового контроля определяется Центральным методическим советом института, а направление обучения фиксируется в рабочей учебной программе и утверждается ректором.

11. Итоговый контроль осуществляется в соответствии с графиком итогового контроля, разработанным учебно-методическим отделом или деканом факультета и утвержденным проректором по учебно-воспитательной работе.

12. Промежуточный и окончательный виды контроля могут проводиться либо в объективном структурированном клиническом испытании, либо в форме объективного структурированного обследования.

2-§ Критерии оценки знаний студентов

Знания студентов оцениваются по следующим критериям:

№	Оценка	Студенческий уровень знаний
1.	5 (отлично)	<ul style="list-style-type: none">- в полной мере способен освоить теоретические и практические основы предмета;- уметь творчески мыслить, приобретать знания и практические навыки в данной области;- знать задачи химического качественного и количественного анализа, методы его выполнения;- знать количественный и качественный анализ неорганических и органических веществ;- знать поэтапные методы химического качественного и количественного анализа, методы приготовления и стандартизации растворов и использования необходимого оборудования;- иметь представление о применении статистической базы для точной оценки результатов количественного анализа.
2.	4 (хорошо)	<ul style="list-style-type: none">- самостоятельно мыслить на основе научных знаний;- знать методы химического поэтапного и количественного анализа, приготовления и стандартизации растворов;- проводить качественный и количественный анализ продукта, использовать аптечные и аналитические весы и умение пользоваться измерительными приборами.- иметь представление о применении статистической базы для точной оценки результатов количественного анализа.
3.	3 (удовлетворительно)	<ul style="list-style-type: none">- знать поэтапные методы химического качественного и количественного анализа;- знать решение и стандартизацию в аналитическом анализе;- проводить качественный и количественный анализ продукта, использовать аптечные и аналитические весы и умение пользоваться измерительными приборами.
4.	2 (неудовлетворительно)	<ul style="list-style-type: none">- незнание теоретических и практических концепций данного предмета;- понимание качественного и количественного анализа лекарств;- незнание методов химического анализа.

Оценка знаний студентов

Оценка знаний студентов проводится по 5 балльной системе.

13. Проведение промежуточных и итоговых видов контроля, а также оценка знаний обучающихся осуществляется комиссией, созданной заведующим кафедрой;

- состав комиссии формируется из профессорско-преподавательского состава и специалистов предмета;

- в комиссию также могут быть включены специалисты других предметов.

14. Будет создана специальная рабочая группа для проведения видов итогового контроля в институте;

- рабочая группа, организованная комиссией, осуществляет контроль за беспристрастным проведением итогового контроля.

15. Проведение видов контроля в институте постоянно изучается отделом контроля качества;

- в случаях, когда выясняется, что порядок контроля нарушается, результаты типов контроля могут быть аннулированы и соответствующий контроль может быть проведен повторно.

16. Студент, пропустивший лекцию, практику, лабораторию или семинар, или неудовлетворительный в своем текущем контроле и не прошедший их, не включается в итоговый контроль.

До итогового контроля студенты должны пройти промежуточный контроль по соответствующему предмету.

17. Студент, не прошедший промежуточный контроль, и, имеющий оценку «2» (неудовлетворительно) по этому типу контроля, не включается в итоговый контроль;

- Учащийся, который не включен для сдачи итогового контроля из-за недостаточности баллов текущего и промежуточного контроля оценивается в «2» (неудовлетворительно), считается академическим должником.

18. Если студент не набрал баллы промежуточного и текущего контроля по уважительной причине, то разрешением деканата факультета сдаёт их повторно.

19. Не разрешается проводить итоговый контроль в день более одного предмета. Итоговый контроль по предметам рекомендуется проводить в промежутке 1-2 дня.

20. Студенты не выпускных курсов бакалавриата при наличии задолженностей по 3 учебным предметам первой половины семестра, имеют право на пересдачу в течение 1 месяца следующего семестра, а также студент, имеющий академические долги до 3 предметов по результатам весеннего семестра, промежуточный и (или) итоговый контроль сдают в течении одного месяца с начала нового учебного года;

- выпускникам разрешается сдавать неуспевающие предметы по результатам весеннего семестра до начала итоговой государственной аттестации.

- повторная сдача не разрешается студентам, имеющие академический долг по 4 и более предметам, и они оставляются на курсе по приказу ректора института.

21. Количество сдач студентов в течение срока для промежуточного и (или) итогового контроля, подлежащих повторной подаче, не должно превышать двух раз;

- Если студент в первый раз не проходит промежуточный и (или) итоговый контроль, декан факультета формирует комиссию. Структура комиссии формируется из профессоров и преподавателей смежных дисциплин;

- Вторая пересдача промежуточного и (или) итогового контроля и оценки студента осуществляется этой комиссией.

22. Декан факультета уведомляет ректора института о студенте, который не пересдал предмет, и этот студент остается на курсе на основании приказа ректора.

23. Студент считается академическим должником и остается на курсе, если он / она не участвует на практике обучения, квалификации, повышения квалификации и в результате оценивается как «2» (неудовлетворительно).

24. Студент, который был оставлен на курсе, повторно учится по утвержденной учебной программе на контрактно-договорной основе.

25. Студенты, которые не удовлетворены результатами оценивания, имеют право подать апелляцию в Апелляционную комиссию, которая создается деканом факультета.

26. В состав Апелляционной комиссии входят председатель комиссии и, по крайней мере, четыре члена из числа преподавателей соответствующего предмета.

27. Если студент не удовлетворен оценкой, результат оценивания может быть обжалован в течение 24 часов после даты публикации. Апелляция, поданная студентом, должна быть рассмотрена Апелляционной комиссией в течение 2 дней.

28. Студент имеет право участвовать в рассмотрении апелляции.

29. Апелляционная комиссия рассматривает апелляцию студента и принимает соответствующее решение по результатам. Решение указывает, что студент освоил или не освоил соответствующую науку;

- Апелляционная комиссия оповещает о принятом решении декана факультета и студента.

Запись результатов оценивания

30. Оценка знаний студентов записывается в журнале учителем-преподавателем по предмету. Кроме того, профессор-преподаватель может также провести оценку знаний студентов в электронной системе.

Профессор-учитель записывает оценки студентов в журнале в день занятия. Если оценка знаний студента осуществляется в форме письменной работы, профессор-преподаватель должен зарегистрировать результаты студентов не позднее 3 дня.

31. Запрещается повторно проводить контроль, если оценка студента оценивается оценкой «3» (удовлетворительно) или «4» (хорошо) или «5» (отлично).

32. В случае, студент не участвует в текущем контроле, в журнале должна быть оценка «0».

33. Журнал подписывает профессор-преподаватель, проводящий обучение предмету, заведующим кафедрой и деканом факультета и хранится в деканате факультета. Декан факультета отвечает за ведение журнала.

34. После завершения итогового контроля оценка должна быть записана и в журнале, и в зачетке студента.

35. Оценка законченного предмета основывается на средней арифметической величине текущего, промежуточного и итогового контроля и выражается в целых числах. Студент по каждому контролю должен иметь оценку не менее 3 (удовлетворительно).

Написание оценок по типам контроля студентов осуществляется следующим образом:

Рассчитывается среднее арифметическое значение текущего контроля:

к сумме всех оценок текущего контроля добавляется оценка самостоятельной работы, затем эта сумма делится на количество занятий+самостоятельная работа, оценки в случае необходимости округляются:

ТК (сумма оценок)+самостоятельная работа (оценка) : $(17^* + 1^{**} = 18) = 4,5$ округлено - 5

ТК (сумма баллов)+самостоятельная работа (оценка) : $(17^* + 1^{**} = 18) = 4,4$ округлено - 4

* - количество занятий; ** - самостоятельное обучение.

Когда количество занятий составляет 14, 16, 17 или 20, к ним добавляется 1 (самостоятельное обучение).

Расчет арифметического значения промежуточного контроля:

Если по предмету два промежуточных контроля, то сумма их делится на два, а значения округляются по мере необходимости:

$$4 \text{ (1-ПК)} + 5 \text{ (2-ПК)} = 9 : 2 = 4,5 \text{ будет округлено - 5}$$

$$4 \text{ (1-ПК)} + 3 \text{ (2-ПК)} = 7 : 2 = 3,5 \text{ будет округлено - 4.}$$

Чтобы определить успеваемость студента по пройденной дисциплине, сумму средних арифметических значений текущего, промежуточного и итогового контроля делят на 3, а значения округляют по мере необходимости:

$$5 \text{ (ТК)} + 5 \text{ (ПК)} + 4 \text{ (ИК)} = 14:3 = 4,66 \text{ округляется - 5}$$

$$5 \text{ (ТК)} + 4 \text{ (ПК)} + 4 \text{ (ИК)} = 13:3 = 4,33 \text{ округляется - 4}$$

$$5 \text{ (ТК)} + 3 \text{ (ПК)} + 3 \text{ (ИК)} = 11:3 = 3,66 \text{ округляется - 4}$$

$$4 \text{ (ТК)} + 3 \text{ (ПК)} + 3 \text{ (ИК)} = 10:3 = 3,33 \text{ округляется - 3}$$

Средняя арифметическая оценка студента по окончанию предмету ((ТК+ПК+ИК):3) записывается в ведомости (форма 8) и является основой для начисления стипендий для студентов.

Согласно учебному плану, результат усвоения студента предмета, изучаемого в течение нескольких семестров, записывается в зачетке как «усвоен».

Студент, который не прошел промежуточный контроль или к нему не допущен по незавершенным предметам или имеет оценку «2» (неудовлетворительно) считается академическим должником.

40. В случае оценки «2» (неудовлетворительно) или «0» итогового контроля, эта оценка не заносится в зачетную книжку студента.

41. Декан факультета и профессор-преподаватель соответствующего предмета несут ответственность за своевременное, точное и полное ведение журнала, а также за необоснованные изменения рейтинга и другой информации, содержащейся в нем.

42. В соответствии с учебным планом учебного года студент, который имеет оценку «3» (удовлетворительно) или «4» (хорошо) или «5» (отлично), переводится на следующий курс.

43. Результаты оценки регулярно обсуждаются на заседаниях преподавателей, советов факультета и института, и принимаются соответствующие приказы.

44. Системы аттестации студентов в высших учебных заведениях Республики Узбекистан с системой оценки 5 баллов или 100 баллов соответствует системе высшего образования передовых зарубежных стран, а также в соответствии с приложением к Положению о системе контроля и оценки студентов.

7. Основная и дополнительная литература, интернет-ресурсы:

Основная литература

2. Харитонов Ю.Я. «Аналитическая химия. Аналитика». I-II том. Москва «Высшая школа» 2014 г.

Дополнительная литература

7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Часть 1, 2 пере.с англ. М. БИНОМ. 2009.
8. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
9. Харитонов Ю.Я. «Аналитическая химия. Аналитика». I-II том. Москва «Высшая школа» 2003 г.
10. Fayzullaev O. «Analitik kimyo asoslari». Darslik/Yangi asr avlodi, 2006.

11. Mirkomilova M. «Analitik kimyo». O‘zbekiston, Toshkent. 2001.
12. Analitik kimyo” farmatsiya fakulteti 2 kurs talabalari uchun o‘quv-uslubiy qo‘llanma, T. 2018 y.

Интернет-ресурсы:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>

Раздаточный материал

1-Лекция

1. **Аналитическая химия** – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.
2. **Метод анализа вещества** – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества.
3. **Методика анализа** – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе правильность и воспроизводимость результатов анализа.
4. **Качественный химический анализ** – это обнаружение химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.
5. **Количественный химический анализ** – это определение количественного состава вещества, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.
6. **Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа** – это методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.
7. **Аналитическая реакция** – химическое превращение анализируемого вещества при действии химического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.
8. **Дробный анализ** – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.
9. **Систематический анализ** – предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.
10. **Специфические реагенты и реакции** позволяют обнаруживать ион или вещество в присутствии других, т.е. в сложной смеси.
11. **Селективные реагенты и реакции** позволяют обнаружить несколько веществ или ионов.
12. **Групповые реагенты и реакции** позволяют обнаружить ионы определенной аналитической группы.
13. **Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в предельно разбавленном растворе.**
14. **Предел обнаружения (открываемый минимум (в мкг))** – это наименьшая масса (в мкг) определяемого вещества, однозначно открываемая данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.
15. **Предельная концентрация C_{lim} (C_{min})** – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакции, выражается в г/мл.
16. **Предельное разбавление V_{lim}** – максимальный объем раствора, в котором можно однозначно обнаружить один грамм данного вещества (иона). Предельное разбавление выражают в единицах мл/г.

2-Лекция

1. **Растворы** представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых возможны разнообразные взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя.
 1. а) **Полярные растворители** $\epsilon > 30$

- формамид (109) - метил формамид (162), H_2O -78
- б) **Малополярные** ϵ от 10-30 Этанол (24) и др. высшие спирты ацетон (20).
- в) **Неполярные** $\epsilon < 10$ Хлороформ (4), Бензол (2,3)
2. а) **Ионизирующие растворители** - это электро-донорные растворители, молекулы которых имеют неподеленную пару электронов
- б) **неионизирующие растворители** (молекула которых не имеет неподеленную пару электронов)
3. а) **Протогенные** - это растворители, доноры протонов, сами они не принимают протоны. К ним относятся все кислоты.
- б) **Протофильные** - растворители акцепторы протонов. Жидкий NH_3 и органические основания, амины, пиридин и т. д.
- в) **Амфипротонные** - растворители, способные как отдавать так и присоединять протоны
3. **Сущность ЗДМ.** Отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов на произведение исходных реагентов - величина постоянная при данной температуре и давлении.
4. **Ионная сила раствора** - это полусумма произведений концентрации ионов на квадрат их зарядов.
5. **Активность** - эффективная концентрация вещества в химической реакции.

3-Лекция

- Произведение растворимости** - произведение молярных концентраций ионов труднорастворимого электролита в его перенасыщенном растворе, величина постоянная при данной температуре.
- Факторы, влияющие на растворимость** - 1. природа вещества, 2. природа растворителя, 3. температура, 4. солевой эффект.
- Факторы, влияющие на полноту осаждения:** 1. концентрация осадителя, 2. концентрация одноименного иона, 3. температура.
- Дробное осаждение** - последовательное осаждение смеси катионов в зависимости от увеличения ПР осадков.
- Условия перевода трудно растворимого электролита в легко растворимый:** ($PP_x / PP_y < 80-100$). Отношение ПР осадков должно быть не более 100.

4-Лекция

- Электродвижущая сила ОВР** - разность стандартных потенциалов двух редокси пар окислителя и восстановителя.
- Стандартный (нормальный) потенциал редокс пары** - потенциал редокс-пары, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду при условии равенства молярных концентраций окисленной и восстановленной формы и концентрации (H^+) = 1 мМ.
- Равновесный (условный) потенциал редокс пары** - потенциал, рассчитываемый уравнением Нернста или измеренный при нестандартных условиях.
- Константа равновесия окислительно - восстановительной реакции** - это антилогарифм отношения произведения ЭДС реакции и сбалансированного числа электронов на величину 0,059.
- Факторы влияющие на направление ОВР:** концентрация реагентов, рН раствора, температура.

5 -Лекция

1. **Молекулярные комплексы** – образованные нейтральными молекулами, обычно не содержащими металлы
2. **Комплексные (координационные) соединения** образуют как металлы, так и неметаллы.
3. **Координационное число центрального атома** – это число координационных связей, образуемых атомом металла-комплексобразователя с лигандами.
4. Число координационных связей, образуемых одним и тем же лигандом с одним атомом металла-комплексобразователя называется дентатностью.
5. **Активная доля лиганда** – депротонированная форма лиганда, способная к координации, которая зависит от константы диссоциации лиганда L и pH раствора.
6. **Хелатными** называют клещевидные комплексы, в которых бидентатный лиганд (подобно клещам) образует цикл с центральным ионом металла-комплексобразователя.

6 -Лекция

1. **Экстрагент** – органический растворитель или раствор реагента, экстрагирующий вещество из водной фазы в органический слой.
2. **Экстракт** – раствор экстрагированного вещества в экстрагенте.
3. **Коэффициент распределения** – отношение суммы концентрации различных форм экстрагированного вещества к сумме концентрации различных его форм в водной фазе.
4. **Константа распределения** – отношение концентрации экстрагированного вещества к его концентрации в водной фазе.
5. **Степень извлечения** – отношение суммы экстрагированного вещества к его общей массе (в обеих фазах), выраженное в процентах.
6. **Фактор извлечения** – отношение коэффициентов распределения (E_A, E_B).

7 -Лекция

1.Хроматография – основана на избирательном поглощении компонентов смеси твердыми или жидкими сорбентами.

2.Классификация методов:

- По механизму разделения: адсорбционная, распределительная.
- По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы: газоадсорбционная, газожидкостная, жидкостно – адсорбционная, жидкостно – жидкостная.
- По технике эксперимента: колоночная, плоскостная.

3.Тонкослойная хроматография – плоскостная хроматография проводимая на тонком слое сорбента, нанесенном и закреплённом на пластинку.

4. R_f – параметр тонкослойной хроматографии (отношение двух отрезков, вспомните каких), используемый для качественного анализа.

8 -Лекция

1.Цель количественного анализа: установление количественного состава и его идентичности эталонному образцу.

2.Классификация:

- Химические: гравиметрические, объёмные
- Инструментальные: физические, физико – химические.

3. Принципы количественных определений:

- Измерение количества продукта химической реакции
 - Измерение объёма реагента израсходованного на химическую реакцию.
 - Измерение физических свойств определяющих веществ или продуктов их замещения.
- 4. Правильность** – абсолютная ошибка, т.е. разность средне арифметической и действительной величиной.
- 5. Систематическая ошибка** – обусловленная неточностью аппаратуры, мерной посуды.
- 6. Случайные ошибки** – резкое отличие результата от множества близких параллельных значений.
- 7. Воспроизводимость** – отклонение отдельных измерений от их средней арифметической величины.
- 8. Доверительный интервал** – близость средне арифметической величины к истинной.

9 -Лекция

- 1. Титрант** – рабочий раствор, с которым проводится титрование анализируемого раствора.
- 2. Стандартный раствор** – раствор установочного вещества с точной концентрацией, с которым устанавливают титр раствора титранта.
- 3. Нормировочный коэффициент** – отношение истинной эквимолярной концентрации к теоретической (дециэквимолярной $\sim 0,1 \text{ г*экв/л}$).
- 4. Фиксанал** – ампула с точным количеством вещества, при растворении которого в литровой мерной колбе получают стандартный раствор.
- 5. Алкалометрия** – титрование кислот или растворов кислых солей растворами щёлочи.
- 6. Ацидиметрия** – титрование щелочей или основных солей растворами кислот.

10 -Лекция

- 1. Индикаторы** – вещества способные изменять свою окраску в узком интервале рН, выше и ниже которой индикатор имеет резко различные цвета.
- 2. Интервал рН** изменения окраски индикатора- промежуток времени рН выше которого индикатор имеет резко различные цвета.
- 3. pT_{ind}** – показатель титрования – величина рН численно равная рК индикатора при которой меняется цвет индикатора, что соответствует точке конца титрования (К.Т.Т)
- 4. Кривая кислотно – основного титрования** – графическая зависимость рН титруемого раствора (ордината) от количества прибавленного титранта (абсцисса).
- 5. Скачок титрования** – резкое изменение рН вблизи т.э.

11 - лекция

1. **Индикаторы редоксиметрии (окислительно-восстановительного титрования)** – вещества, резко изменяющие окраску за счет образования хромофорных групп при определенной величине равновесного редокспотенциала титруемого раствора.

2. **Специфический индикатор** – индикатор, резко меняющий окраску за счет специфического взаимодействия титрантом окислителем или восстановителем.
3. **Кривая окислительно-восстановительного титрования** - кривая зависимости равновесного редокспотенциала титруемого раствора по ординате от объема прибавленного титранта окислителя (или восстановителя) по абсциссе.
4. **Скачек титрования на кривой редоксиметрического титрования** - это резкое и значительное изменение величины равновесного потенциала на кривой титрования.

12 - лекция

1. **Перманганатометрия** – определение восстановителей прямым, безиндикаторным методом титрования, титрованным раствором перманганата калия.
2. **Условие перманганатометрического титрования.**
 1. Сернокислая среда $\text{pH} \approx 1-2$.
 2. Температура – комнатная (исключение – при титровании H_2CrO_4 необходим нагрев в начале титрования).
 3. КТТ фиксируется без индикатора, с появлением светло-розовой окраски титруемого раствора.
3. **Окисляемость воды** – число миллиграмм эквивалентов восстановителей содержащихся в 1 дм^3 испытуемой воды.
4. По величине окисляемости качество воды разделяется:

Качество воды:	Содержание восстановителей
– чистая	до 1 мг/дм^3
– питьевая	$1-2 \text{ мг/дм}^3$
– сомнительная	$3-4 \text{ мг/дм}^3$
– грязная	более 4-х мг/дм^3

13-лекция

1. **Осадительное титрование** – титрование титрантом осадителем раствора анализируемого вещества с образованием осадка.
2. **Аргентометрия** – титрование галоидов нитратом серебра.
3. **Тиоцианатометрия** – титрование нитрата серебра тиоцианатом аммония.
4. **Меркурометрия** – титрование галоидов раствором нитрата ртути (II)
5. **Кривая осадительного титрования** – резкое изменение показателя концентрации титруемого вещества от количества прибавленного титранта.
6. **Скачок на кривой осадительного титрования** – резкое изменение показателя концентрации титруемого иона вблизи точки эквивалентности.
7. **Осадительный индикатор** – вещество, раствор которого образует цветной осадок с анализируемым у точки эквивалентности.
8. **Металлохромный индикатор** - вещество или ион образующийся избытком титранта осадителя продукт, имеющий окраску.
9. **Адсорбционные индикаторы** – специальные электролиты, анионы которых адсорбируясь на мицелле осадка поляризуются и меняют окраску.
10. **Оптимальная концентрация индикатора** – такая концентрация индикатора, при котором она срабатывает в пределах скачка титрования.

14- лекция

1. **Комплексонометрия** - титриметрическое определение ионов 2^x , 3^x зарядных ионов металлов раствором полидентатного лиганда комплексона III (трилона Б), образующих прочные, но растворимые комплексы
2. **Кривая комплексонометрического титрования**- графическая зависимость показателя концентрации титруемого иона от объема, прибавляемого титранта трилона Б.
3. **Металлохромный индикатор** – индикатор, изменяющий свою окраску при образовании комплекса с анализируемым ионом металла.
4. **Интервал (pM) перехода окраски индикатора**- промежуток концентрации определяемого иона металла (pM), выше и ниже которого металлохромный индикатор имеет два различных цвета, соответствующие свободному и его комплексу с металлом.
5. **Мера общей жесткости воды**- число миллиграмм – эквивалентов кальция и магния, содержащихся в одном литре воды.

15- Лекция

1. **Инструментальные методы анализа И.М.А.** - методы анализа, проводимые с помощью измерительных устройств.
2. **Прямой метод И.М.А.** - физический метод количественного определения непосредственно по измеренному физическому свойству анализируемого раствора.
3. **Косвенный метод ИМА** - физико- химический метод количественного определения, в котором измеряется зависимость физического свойства от состава анализируемого раствора.
4. **Калибровка прибора** - проверка показаний аналитического прибора по стандартному (веществу, раствору образцу)
5. **Стандартный образец**- вещество или материал, имеющий постоянный состав и свойство.
6. **Детектор**- часть аналитического прибора, где регистрируется интенсивность измеряемого физического свойства.
7. **Селектор**- часть аналитического прибора выделяющий из общего- потока сигналов сигнал с определёнными параметрами.
8. **Преобразователь**- сосуд с анализируемым веществом (раствором), где происходит преобразование проходящего через него сигнала.
9. **Регистратор детектора** - часть аналитического прибора, где сигнал детектора преобразуется в электрический и индуцируется гальванометром.
10. **Оптические методы** - измерение оптических свойств веществ или их растворов.
11. **Эмиссионные методы** - измерение интенсивности испускания света анализируем вещества.
12. **Абсорбционные методы** - измерение поглощения света анализируемым веществом (раствором).
13. **Хроматографические методы** - разделение смеси в зависимости от различного средства его компонентов к подвижной и неподвижной фазе.
14. **Электрохимические методы** - измерение электрохимических параметров растворов.

15. **Калибровочный график**- график зависимости физического свойства от концентрации серии стандартных растворов.
16. **Метод сравнения** - сравнение физического свойства анализируемого раствора с физическим свойством стандартного раствора.
17. **Метод добавок**- изменение прироста физического свойства анализируемого раствора при добавлении к нему определённого количества стандартного раствора.
18. **Метод аналитических факторов** - Расчёт концентрации анализируемого раствора делением величины измеренного физического свойства вещества на его аналитический фактор, т.е. молярный или удельный коэффициент.
19. **Молекулярно- адсорбционные методы** - измерение поглощения молекулами анализируемого вещества лучей ультрафиолетового, видимого, инфракрасного и радиочастотного диапазона.
20. **Спектр поглощения** - огибающая кривая зависимость величины светопоглощения (оптический плотности-А или коэффициента поглощения по оси ординат) от длины волны луча, проходящего через анализируемы раствор (по оси абсцисс.)

16- Лекция

Атомно-абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения (т.е. луча с определенной длиной волны) атомами определяемого элемента в газовой фазе после атомизации вещества.

Эмиссионный спектральный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего - атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

Пламенная фотометрия. Основана на использовании пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.

Молекулярный абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества. Этот метод наиболее широко используется в аналитической химии.

Люминесцентный метод. В основе метода лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. испускания лучей веществом под воздействием различных видов возбуждения.

Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света (раман-эффект). Основан на измерение интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

Нефелометрический анализ. Основан на измерении рассеянии света частицами дисперсной системы.

Турбодиметрический анализ. Основан на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду.

Рефрактометрический анализ. Основан на измерении величины оптического угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВ области спектра, т.е. в ближней ультрафиолетовой (УФ) области – в интервале длин волн 200-400нм и видимой области в интервале 400-760нм.

Инфракрасная спектроскопия, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76-1000 м.км (1 мкм=10⁻⁶ м).

г) По природе энергетических переходов различают следующие спектры:

- Электронные:** (в основном в УВИ-области) – возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул кристаллов).
- Колебательные.** Охватывают ИК-область. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух и многоатомных ионов, молекул, а также жидких и твердых фаз).
- Вращательные спектры.** Спектры ИК-области и комбинационного рассеяния света возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул двух и многоатомных ионов, радикалов.

17-Лекция

1. Электрохимические методы, основанные на измерении электрических параметров растворов.
2. Закон Ома - сила тока прямо пропорциональна приложенному к электродам потенциалу.
3. Закон Фарадея - масса продукта электролиза прямо пропорциональна количеству электричества и молярной массе выделяющегося при электролизе вещества и обратно пропорциональна числу электронов отданному (или полученному) при электролизе.
4. Закон (уравнение) Нернста - описывает зависимость (условного) равновесного редокс потенциала от отношения молярная концентрации окисленной к восстановленной форме.
5. Прямой электрохимический метод - количественное определение непосредственно по измеренной величине какого либо электрохимического параметра.
6. Косвенный электрохимический метод - использование зависимости электрического параметра от состава раствора для установления точки эквивалентности.
7. Потенциометрия - измерение разности потенциала между разнородными электродами.
8. Кондуктометрия - измерение удельной электропроводности.
9. Полярография - измерение вольтамперной характеристики анализируемого раствора между однородными электродами.
10. Амперометрия - измерение зависимости силы тока насыщения анализируемого раствора.
11. Кулонометрия - измерение расхода количества на электрохимическое превращение анализируемого вещества.
12. Потенциометрия – измерение разности потенциалов между электродами, погруженными в раствор электролита.
13. Стандартный электрод – электрод с постоянной величиной потенциала.
14. Индикаторный электрод – электрод, потенциал которого чувствителен к концентрации определяемого иона.
15. Ион селективный электрод – электрод, потенциал которого чувствителен лишь одному иону в смеси.
16. Потенциометрическое титрование – зависимость электродвижущей силы между стандартным и индикаторным электродом от объема прибавленного титранта.
17. Прямая потенциометрия – количественное определение непосредственно по измеренной величине потенциала.
18. Косвенная потенциометрия (потенциометрическое титрование) – установление точки эквивалентности по зависимости потенциала от объема прибавленного титранта.

18-Лекция

- 1. Хроматографические методы** – основаны на избирательном поглощении (адсорбции) компонентов смеси твердыми (или жидкими) веществами – адсорбентами.
- 2. Величина R_f** – основной параметр т.с.х. для качественного анализа – отношение расстояния (а) от старта до центра пятна на расстоянии (в) – от старта до фронта хроматограммы.
- 3. Планиметрия** – вычисление или измерение площади хроматографического пятна в форме эллипса.
- 4. Денситометрия** – определение оптической плотности хроматографического пятна на хроматограмме.
- 5. Ионообменная хроматография** – разделение компонентов смеси в результате ионного обмена между ионогенными группами ионита и анализируемого электролита.
- 6. Иониты** – высокомолекулярные соединения, содержащие в боковой цепи ионогенные группы.
- 7. Катионит** – ионит, обменивающий протон на катион.
- 8. Анионит** – ионит, обменивающий гидроксил ион на анион кислоты.
- 9. Элюент** – газ-носитель (или жидкость) – подвижная фаза, движущаяся относительно сорбенту. **Элюат** – раствор, вытекающий из хроматографической колонки, содержащий анализируемое вещество.
- 10. Удельная емкость катионита** – число миллиграмм эквивалентов катиона, удерживаемое одним граммом сухого катионита.
- 11. Регенерация** – восстановление работоспособности катионита.

Тесты

- Какой закон является основой титриметрического анализа?
 - Закон эквивалентов.
 - Закон постоянства состава.
 - Закон молярных отношений.
 - Закон весовых отношений.
- Концентрация титрантов выражается различными способами, подберите определение выражения молярной концентрации.
 - Масса определяемого в граммах, взаимодействующая с 1мл титранта
 - Число молей вещества в 1литре раствора.
 - Масса вещества в граммах в 1 дм³ раствора.
 - Число эквивалентов растворенного вещества-в 1литре рвствора.
- Указать стандарты кислотно-основного титрования.
 - Na₂CO₃
 - NaCl
 - Na₂B₄O₇ · 10H₂O
 - K₂Cr₂O₇
 - H₂C₂O₄ · 2H₂O
 - Na₂C₂O₄
 - 1,3,5
 - 2,3,4
 - 1,2,3
 - 4,5,6.
- Указать вещества, растворы которых могут быть применены в качестве титранта в ацидометрии.
 - H₂SO₄
 - HCl
 - NaOH
 - KOH
 - NH₄OH
 - H₂C₂O₄ · 2H₂O
 - 3,4
 - 5,6
 - 1,2
 - 2,3
- Укажите расчётную формулу навески для приготовления стандартного раствора H₂C₂O₄ · 2H₂O
 - $N \cdot \frac{W}{1000}$
 - $\frac{W \cdot N}{1000}$
 - $\frac{1000 \cdot W}{N}$
 - $\frac{W \cdot N}{1000}$
- Требование, предъявляемые к стандартам.
 - Все перечисленное
 - Стандарт должен иметь большую молярную массу
 - Постоянный состав, отвечающий определенной формуле
 - Должны легко очищаться кристаллизацией .Не поглощать влагу и CO₂ из воздуха
- Указать вещества, растворы, которых могут быть применены в качестве титрантов в методе ацидометрии.
 - NaOH
 - HCl
 - NH₃ · H₂O
 - H₂SO₄
 - Na₂CO₃
 - 2,4
 - 1,2
 - 2,3
 - 3,4
- Смысл закона эквивалентов.

1. Вещества реагируют в кратных мольных соотношениях
 2. Вещества реагируют в равных мольных соотношениях
 3. Растворы равной мольярности реагируют в равных объемах
 4. Растворы равной нормальности реагируют в равных объемах
 5. Растворы равной процентной концентрация реагируют в равных объемах
- А. 3
 Б. 1,4
 С. 1,5
 Д. 2,4
9. В титриметрических методах анализа в зависимости от требуемой точности пользуются различной посудой. Подберите соответствующую мерную посуду для указанных ниже случаев.
1. Приготовление определенного объема раствора точной концентрации.
 2. Отмеривания небольших объемов вспомогательных материалов.
 3. Добавление титранта к анализируемому раствору (титрование)
 4. Отмеривание объема исследуемого раствора для анализа
- а. мерные колбы в. мерные цилиндры с. пипетки д. бюретки
- А. 1а,2в,3д,4с
 Б. 1д,2а,3в,4с
 С. 1а,2в,3с,4д
 Д. 1с,2в,3с,4д
10. Формула расчёта истинного объема мерной посуды при заданной температуре. А, В, С - поправочные коэффициенты, m - масса воды в номинальном объёме.
- А. $m + \sum ABC \cdot V_{\text{номин.}} / 1000$
 Б. $m \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}$
 С. $m + d_{\text{H}_2\text{O}}$
 Д. $d_{\text{H}_2\text{O}} / m$
11. Для проведения анализа титриметрическим методом необходимо наличие:
- А. Мерной посуды для точного отмеривания объемов
 Б. Индикаторов или приборов для фиксирования точки конца титрования
 С. Титрантов
 Д. Всего вышеперечисленного
12. Приготовление 300мл 0,1н раствора серной кислоты из более концентрированного раствора.
- А. Рассчитанный объем кислоты отмеривают цилиндром, наливают в склянку и доливают до 300 мл дистил. Водой
 Б. Рассчитанный объем кислоты отмеривают цилиндром, наливают в мерную колбу, разбавляют водой до 300 мл, перемешивают
 С. Рассчитанный объем кислоты измеряют пипеткой, переносят в склянку, разбавляют водой до 300 мл, перемешивают
 Д. Рассчитанный объем кислоты измеряют пипеткой, переносят в мерную колбу, разбавляют водой до 300 мл, перемешивают
13. Стандартизация приготовленного 0,1 N раствора едкой щелочи.
- А. Титруют раствор серной кислоты раствором щелочи, индикатор метилоранж
 Б. Титруют раствор щавель кислоты раствором щелочи индикатор фенолфталеин
 С. Титруют раствор щелочи раствором щавели кислоты, индикатор метилоранж
 Д. Титруют раствор щелочи раствором серной кислоты, индикатор метилоранж

14. Расчет N и T раствора NaOH проводят по формулам.

- А. $N_{\text{щ}} = V_{\text{к}} \cdot \text{Э}_{\text{щ}} / V_{\text{щ}}$ $T_{\text{щ}} = N_{\text{к}} \cdot \text{Э}_{\text{щ}} / 1000$
Б. $N_{\text{щ}} = V_{\text{щ}} \cdot \text{Э}_{\text{щ}} / 1000$ $T_{\text{щ}} = N_{\text{щ}} \cdot 1000 / \text{Э}_{\text{щ}}$
С. $N_{\text{щ}} = N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{щ}}$ $T_{\text{щ}} = N_{\text{щ}} \cdot \text{Э}_{\text{щ}} / 1000$
Д. $N_{\text{щ}} = N_{\text{к}} \cdot V_{\text{щ}} / V_{\text{к}}$ $T_{\text{щ}} = N_{\text{щ}} \cdot \text{Э}_{\text{щ}} / 1000$

15. Требование, предъявляемые к стандартам.

- А. Стандарт должен иметь большую молярную массу
Б. Постоянный состав, отвечающий определенной формуле
С. Должны легко очищаться кристаллизацией. Не поглощать влагу и CO_2 из воздуха
Д. Все перечисленное

16. Укажите определения понятия точка эквивалентности, это:

- А. момент при титровании когда количество титранта эквивалентно количеству определенного вещества
Б. значение рН, при котором заканчивают титрование с данным индикатором
С. значение рН, при котором происходит видимое изменение окраски индикатора.
Д. момент при титровании когда рН раствора равен 7

17. Какие индикаторы могут быть использованы при титровании 0,1 N HCl и 0,1 N NaOH (скачок титрования рН 4-10)

1. Метилоранж рТ=4 2. Фенолфталеин рТ=9 3. Тимоловый синий рТ=1,5
4. Тимолфталеин рТ=10,9 5. Метиловый желтый рТ=1,75 6. Лакмус рТ=7
А. 1,2,3,4
Б. 1,3,5,6
С. 2,4,5,6
Д. 1,2,6

18. Укажите расчетную формулу для расчета объема более крепкого раствора NaOH, необходимой для приготовления 300 мл 0,1 N раствора.

- А. $V = W \cdot N \cdot \text{Э} \cdot 100 / 1000 \cdot d \cdot C\%$ C% процентная концентрация
Б. $V = W \cdot \text{Э} \cdot C\% \cdot 100 / 1000 \cdot d \cdot N$ d плотность
С. $V = d \cdot 1000 \cdot C\% / W \cdot N \cdot \text{Э}$ W объём 300 мл
Д. $V = W \cdot N \cdot \text{Э} \cdot d \cdot 100 / 1000 \cdot C\%$ N нормальность 0,1 гэкв/л

19. Смысл закона эквивалентов.

1. Вещества реагируют в кратных мольных соотношениях
2. Вещества реагируют в равных мольных соотношениях
3. Растворы равной молярности реагируют в равных объёмах
4. Растворы равной нормальности реагируют в равных объёмах
5. Растворы равной процентной концентрации реагируют в равных объёмах
А. 3
Б. 1,4
С. 1,5
Д. 2,4

20. Стандартизация приготовленного 0,1 N раствора H_2SO_4 .

- А. титруют NaOH раствором H_2SO_4 , индикатор метилоранж
Б. титруют раствор NaOH раствором H_2SO_4 , индикатором фенолфталеина
С. титруют H_2SO_4 раствором NaOH, индикатор фенолфталеин
Д. титруют H_2SO_4 раствором NaOH, индикатор метилоранж

21. Какие индикаторы могут быть использованы при титровании 0,1 N HCl 0,1 N NaOH (скачок титрования pH 4-10)

1. Метилоранж рТ=4 2. Фенолфталеин рТ=9 3. Тимоловый синий рТ=1,5
4. Тимолфталеин рТ=10,9 5. Метиловый желтый рТ=1,75 6. Лакмус рТ=7

- А. 1,2,6
- Б. 1,2,3,4
- С. 1,3,5,6
- Д. 2,4,5,6

22. Укажите определения понятия точка эквивалентности, это:

- А. значение pH, при котором заканчивают титрование с данным индикатором
- Б. значение pH, при котором происходит
- С. момент при титровании когда количество титранта эквивалентно количеству определенного вещества видимое изменение окраски индикатора.
- Д. момент при титровании когда pH раствора равен 7

23. Какая индикаторная ошибка возникает при титровании уксусной кислоты, едким натрием при индикаторе метилоранж (рТ=4)? pH в точ. экв. равна 9

- А. Основная
- Б. Кислотная
- С. Водородная
- Д. Гидроксидная

24. Определение массы H₂SO₄ и H₃BO₃ при их совместном присутствии проводят следующим образом.

- А. Смесь титруют NaOH с индикатором метилоранж. При этом оттитровывается H₂SO₄ затем прибавляют глицерин и дотитровывают H₃BO₃ с индикатором фенолфталеин.
- Б. Смесь титруют раствором NaOH при индикаторе фенолфталеина при этом оттитровывается H₂SO₄ а затем добавляют глицерин и дотитровывают H₃BO₃ с индикатором метилоранж.
- С. Смесь титруют NaOH с индикатором метилоранж, при этом оттитровывается H₂SO₄ затем прибавляют фенолфталеин и дотитровывают H₃BO₃
- Д. Смесь титруют NaOH при индикаторе фенолфталеин при этом оттитровывается H₂SO₄ Затем прибавляют метилоранж и дотитровывают H₃BO₃.

25. Укажите в каком случае возникает гидроксидная ошибка титрования.

- А. При недотитровании кислот или перетитрования оснований.
- Б. При недотитровании слабых кислот щелочью
- С. При недотитровании слабых оснований кислотой
- Д. При недотитровании щелочей и перетитровании кислот щелочью

26. Укажите, в какой среде индикатор м.о. имеет следующие окраски.

1. В воде (нейтральная среда) а. красная д. малиновая
2. В кислоте в. желтая е. бесцветная
3. В щелочной с. оранжевая

- А. 1д, 2а, 3е
- Б. 1в, 2с, 3е
- С. 1в, 2а, 3в
- Д. 1е, 2с, 3в

27. Определите эквивалент буры по следующей реакции:



- А. Эб=М/2
- Б. Эбуры=М/5
- С. Эб=М/4
- Д. Эб=М/3

28. Определение массы H_2SO_4 проводят методом:

- 1.Алкалиметрии 2.Ацидиметрии 3.Прямым
 - 4.Заместительным 5.Обратным титрованием
- А. 2,3
 - Б. 1,3
 - С. 1,5
 - Д. 1,4

29. Определение масс H_2SO_4 и H_3BO_3 проводят методом:

- 1.Алкалиметрии, 2.Ацидиметрии, 3.Ксямым, 4.Заместительным,
 - 5.Обратным титрованием.
- А. 1,3
 - Б. 1,5
 - С. 1,4
 - Д. 2,3

30. Скачек кислотно – основного титрования.

- 1.Резкое изменение рН в у точки эквивалентности
 - 2.Графическое изображение изменения рН в процессе титрования.
 - 3.Не дотитровано 0,1% вещества
 - 4.Перетитровано на 0,1%
- А. 1
 - Б. 3,4
 - С. 2
 - Д. 4

31.Определение солей аммония проводят:

- А. Методом заместительного титрования, титрант щелочь
- Б. Методом прямого титрования раствором щелочи
- С. Методом обратного титрования, используют два титранта: формальдегид и НСІ
- Д. Методом заместительного титрования, титрант соляная кислота

32. Укажите определение обратного титрования.

- А. Непосредственное титрование анализируемого вещества титрантом.
- Б. Титрование восстановителя битрантом окислителем.
- С. Титрование остатка первого титранта оставшегося после реакции с анализируемым веществом.
- Д. Косвенное титрование, т.е титрование продукта реакции, эквивалентное анализируемому веществу.

33. По какой формуле рассчитывают массовую долю NH_4Cl

- А. $V_{щ} \cdot N_{щ} \cdot \Delta_A \cdot W_{разб} / 1000 \cdot a \cdot V_{алк}$ W объём мерной колбы
- Б. $V_{щ} \cdot N_{щ} \cdot \Delta_A \cdot 100 \cdot W_{разб} / 1000 \cdot a \cdot V_{алк}$
- С. $V_{щ} \cdot N_{щ} \cdot \Delta_A \cdot 100 \cdot V_{алк} / 1000 \cdot a \cdot W$ Δ_A эквивалент NH_4Cl
- Д. $V_{щ} \cdot N_{щ} \cdot \Delta_A \cdot 100 / 1000 \cdot W \cdot a$ $a = m_1 - m_2$ точная масса навески

34. Количественное определение солей аммония.
- А. К аликвотную часть приготовленного раствора NH_4Cl титруют раствором NaOH , индикатор фенолфталеин.
 - Б. К аликвотной части приготовленного раствора NH_4Cl , прибавляют формалин и титруют раствором NaOH , индикатор метилоранж.
 - С. К аликвотной части приготовленного раствора NH_4Cl , прибавляют формалин и титруют раствором HCl , индикатор метилоранж.
 - Д. К аликвотной части приготовленного раствора NH_4Cl прибавляют формалин и титруют раствором NaOH , индикатор фенолфталеин.

35. Укажите титранты которые могут быть применены для количественного определения NH_4Cl

1. NaOH 2. HCl 3. KOH 4. H_2SO_4 5. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- А. 1,3
- Б. 2,4
- С. 3,4
- Д. 1,5

36. Определение количества солей аммония проводят:

- А. прямым ацидометрическим
- Б. прямым иодометрическим
- С. Методом фишера (акваметрия)
- Д. Заместительным алкалиметрическим

37. Укажите определение заместительного титрования:

- А. Косвенное титрование, т.е. титрование продукта реакции, эквивалентное анализируемому веществу.
- Б. Непосредственное титрование анализируемого вещества титрантом.
- С. Титрование восстановителя титрантом окислителем.
- Д. Титрование остатка первого титранта оставшегося после реакции с анализируемым веществом.

38. Индикатор для стандартизации HCl с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, если скачок рН от 3-5

1. Метилоранж (4) 2. Фенолфталеин (9) 3. Лакмус (7) 4. метил красный (5)

- А. 1,2
- Б. 3,4
- С. 1,4
- Д. 2

39. Какую ошибку совершают при титровании 0,1 н NaOH 0,1н раствором HCl , применяя индикатор фенолфталеин? $pT=9$, а рН точке эквивалентности 7

- А. Протонную (водородную)
- Б. Кислотную
- С. Основную
- Д. Гидроксидную

40. Требования к реакциям титриметрического анализа

- 1. Вещества должны взаимодействовать в строго определенных стехиометрических соотношениях.
- 2. Константа равновесия должна быть велика.

3. Реакция должна идти с большой скоростью.
4. Конец титрования обязательно должен совпадать с точкой эквивалентности.
5. Значение pH в точке эквивалентности должно быть равно 7
- А. 1,4,5
Б. 1,2,3
С. 2,3,4
Д. 3,4,5

41. Необходимым условием применимости реакции окисления-восстановления для количественного анализа является ЭДС, она должна быть:
- А. Не более 0,4–0,5 В
Б. Не менее 0,1–0,2 В
С. Не более 0,1–0,2 В
Д. Не менее 0,4–0,5 В

42. Как определить грамм эквивалент окислителя и восстановителя?
- А. По числу отданных или приобретенных электронов
Б. По числу протонов, участвующих в реакции
С. По числу гидроксильных ионов в реакции
Д. По числу молекул воды, участвующих в реакции

43. Механизм действия редокс-индикаторов.
- А. В свободном виде они обладают одним цветом, в виде комплекса, другим
Б. Они образуют с титрантом осадок, который окрашивается в другой цвет
С. Они изменяют цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала
Д. Они меняют свое строение и цвет при изменении pH среды

44. Какие соединения можно количественно определить перманганатометрическим титрованием.

1. H_2O_2 2. FeSO_4 3. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 4. NaNO_2 5. NaNO_3
- А. 1,2,5
Б. 1,2,4
С. 1,2,3
Д. 2,4,5

45. Укажите виды окислительно-восстановительного титрования по типу применяемого титранта

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. KMnO_4 | а. хлоридометрическое |
| 2. J_2 | в. перманганатометрическое |
| 3. KBrO_3 | с. бромометрическое |
| 4. $\text{Br}_2(\text{KBrO}_3 + \text{KBr})$ | д. цериметрическое |
| 5. $\text{Ce}(\text{SO}_4)$ | е. броматометрическое |
| 6. JCl | ф. иодиметрическое |
- А. 1б, 2ф, 3е, 4с, 5д, 6а
Б. 1а, 2ф, 3д, 4е, 5б, 6с
С. 1ф, 2а, 3с, 4д, 5б, 6е
Д. 1б, 2с, 3е, 4д, 5ф, 6а

46. Укажите редокс-индикаторы.

1. Крахмал 2. Дифениламин 3. Ферроин
4. Метилоранж 5. Тропеолин 00
- А. 2,3,5

- Б. 1,2,3
- С. 2,3,4
- Д. 3,4,5

47. Укажите сущность перманганатометрического титрования

- А. Проводят титрантом KMnO_4 , в кислой среде, индикатор сам титрант
- Б. Проводят титрантом KMnO_4 , в нейтральной среде, индикатор метилоранж
- С. Проводят титрантом KMnO_4 , в щелочной среде, индикатор сам титрант
- Д. Проводят титрантом KMnO_4 , в кислой среде, индикатор крахмал

48. Кривая редоксиметрического титрования.

- А. Графическая зависимость рН титруемого раствора от объема прибавленного титранта.
- Б. Зависимость стандартного потенциала титруемого вещества стандартного потенциала
- С. Графическая зависимость потенциала титруемого раствора от объема прибавленного титранта.
- Д. Графическая зависимость объема добавленного титранта от равновесного потенциала титранта.

49. Для чего необходимо нагревание щавелевой кислоты до начала титрования?

- А. Для активизации титруемого вещества
- Б. Для активизации титранта
- С. Для предотвращения автокатализа
- Д. Для разрыхления ковалентной связи между углеродом оксалат иона и активизации перманганат иона.

50. Укажите сущность определения массовой доли перекиси водорода перманганатометрическим методом:

- А. прямое титрование перманганатом калия аликвотного раствора перекиси водорода.
- Б. обратное титрование остатка молекулярного йода тиосульфатом.
- С. заместительное титрование молекулярного йода тиосульфатом.
- Д. титрование сульфата железа (II) заместителя реакции перекиси водорода с сульфатом железа (III)

51. Какие вещества можно определить прямым перманганатометрическим методом:

- А. соли слабых кислот
- Б. восстановители
- С. окислители
- Д. индеферентные вещества

52. Каким способом перманганатометрии определяют окисляемость воды:

- А. обратным титрованием в кислой среде
- Б. прямым титрованием
- С. косвенным, заместительным титрованием
- Д. обратным титрованием в нейтральной среде

53. Какое вещество является стандартным (установочным) перманганатометрии:

- А. безводная щавелевая кислота
- Б. сульфат железа (II)
- С. дигидрат щавелевой кислоты
- Д. сульфат железа (III)

54. Укажите индикаторы применяемые в перманганометрии:

- А. дифениламин
- Б. крахмал
- С. ферроин
- Д. без индикаторный

55. Чему равен грамм эквивалент перманганата калия в нейтральной среде?

- А. М/3
- Б. М/2
- С. М/4
- Д. М/5

56. В каких случаях пользуются уравнением Нернста?

- А. Для расчета равновесного потенциала титруемого раствора в точке эквивалентности
- Б. Для расчета равновесного потенциала редокс пары
- С. Для расчета стандартного потенциала редокс пары
- Д. Для расчета стандартного потенциала редокс пары в точке эквивалентности

57. Что такое стандартный потенциал?

- А. Потенциал редокс пары измеренный по отношению к водородному электроду при стандартных условиях
- Б. Равновесный потенциал редокс пары титруемого раствора
- С. Равновесный потенциал редокс пары измеренный по отношению к стандартному водородному электроду
- Д. Потенциал титранта измеренный по отношению к потенциалу титруемого вещества

58. Принцип выбора редокс-индикатора:

- А. интервал значений редокс потенциала изменяющий его окраску должен находиться в пределах скачка О.В титрования
- Б. стандартный потенциал редокс-индикатора должен соответствовать равновесному потенциалу титруемого раствора в точке эквивалентности
- С. стандартный потенциал редокс-индикатора должен соответствовать интервалу значений потенциала изменяющих его окраску
- Д. редокс-индикатор должен резко изменить свою окраску независимо от величины равновесного потенциала раствора

59. Каким способом перманганометрического титрования проводят количественное определение перекиси водорода?

- А. Заместительным титрованием
- Б. Прямым йодометрическим титрованием
- С. Прямым титрованием
- Д. Обратным титрованием (титрованием остатка первого титранта)

60. Почему перманганометрическое титрование проводят только в сильно кислой среде?

1. в кислой среде является более сильным окислителем
2. KMnO_4 растворим лишь в кислых растворах
3. в нейтральной среде, продукт восстановления загрязняет и затемняет стенки колбы для титрования
4. только в кислой среде раствор перманганата является прозрачным

5. в нейтральной или слабой щелочной среде перманганат не восстанавливается

А. 2,3

Б. 2,3,4

С. 4,5

Д. 1,3

**Критерии контроля и оценки знаний
студентов 2 курса по предмету «Аналитическая химия»
на кафедре аналитической химии**

Критерии контроля и оценки знаний студентов составлены согласно инструкции Ташкентского фармацевтического института, разработанной по положениям, зарегистрированными Министерством юстиции Республики Узбекистан 26 сентября 2018 года (регистрационный номер 3069), а также уставу Главного управления науки и медицинского образования Министерства здравоохранения от 5 декабря 2018 года «О системе контроля и оценки знаний студентов в высших учебных заведениях».

1-§. Типы контроля

1. Контроль знаний студентов осуществляется путем проведения текущего, промежуточного и итогового типов контроля.

2. Текущая учебная программа в течение семестра проводится во время учебных занятий для оценки знаний и практических навыков студентов по темам, представленным в учебной программе.

3. Текущий тип контроля может проводиться с 1 по 18 занятие (1 урок не рассматривается в начале семестра) в зависимости от характера предмета по каждому предмету.

4. Временный контроль проводится в течение семестра курса для того, чтобы оценить знания и практические навыки студентов после завершения соответствующего раздела учебной программы.

5. Промежуточный тип контроля может проводиться до 2х раз в семестре в зависимости от характера предмета.

6. Форма и продолжительность промежуточной формы контроля определяются соответствующим отделом в зависимости от характера предмета и часов, выделенных для предмета и утверждаемых учебно-методическим отделом или деканатом.

7. Промежуточный контроль по предметам менее 4 академических часов (72 часа) в неделю в течение семестра не проводится.

8. Студент должен будет выполнять практические, семинарские, лабораторные и самостоятельные задания, а также свою деятельность в ходе курса. Оценка проводится на основе критериев, изложенных в пункте 17 настоящей инструкции.

9. Итоговый контроль проводится по окончании предмета с целью определения степени усвоения теоретических знаний и практических навыков обучающегося по соответствующему предмету.

10. Форма итогового контроля определяется Центральным методическим советом института, а направление обучения фиксируется в рабочей учебной программе и утверждается ректором.

11. Итоговый контроль осуществляется в соответствии с графиком итогового контроля, разработанным учебно-методическим отделом или деканом факультета и утвержденным проректором по учебно-воспитательной работе.

12. Промежуточный и окончательный виды контроля могут проводиться либо в объективном структурированном клиническом испытании, либо в форме объективного структурированного обследования.

2-§ Критерии оценки знаний студентов

Знания студентов оцениваются по следующим критериям:

№	Оценка	Студенческий уровень знаний
1.	5 (отлично)	<ul style="list-style-type: none">- в полной мере способен освоить теоретические и практические основы предмета;- уметь творчески мыслить, приобретать знания и практические навыки в данной области;- знать задачи химического качественного и количественного анализа, методы его выполнения;- знать количественный и качественный анализ неорганических и органических веществ;- знать поэтапные методы химического качественного и количественного анализа, методы приготовления и стандартизации растворов и использования необходимого оборудования;- иметь представление о применении статистической базы для точной оценки результатов количественного анализа.
2.	4 (хорошо)	<ul style="list-style-type: none">- самостоятельно мыслить на основе научных знаний;- знать методы химического поэтапного и количественного анализа, приготовления и стандартизации растворов;- проводить качественный и количественный анализ продукта, использовать аптечные и аналитические весы и умение пользоваться измерительными приборами.- иметь представление о применении статистической базы для точной оценки результатов количественного анализа.
3.	3 (удовлетворительно)	<ul style="list-style-type: none">- знать поэтапные методы химического качественного и количественного анализа;- знать решение и стандартизацию в аналитическом анализе;- проводить качественный и количественный анализ продукта, использовать аптечные и аналитические весы и умение пользоваться измерительными приборами.
4.	2 (неудовлетворительно)	<ul style="list-style-type: none">- незнание теоретических и практических концепций данного предмета;- понимание качественного и количественного анализа лекарств;- незнание методов химического анализа.

Оценка знаний студентов

Оценка знаний студентов проводится по 5 балльной системе.

13. Проведение промежуточных и итоговых видов контроля, а также оценка знаний обучающихся осуществляется комиссией, созданной заведующим кафедрой;

- состав комиссии формируется из профессорско-преподавательского состава и специалистов предмета;

- в комиссию также могут быть включены специалисты других предметов.

14. Будет создана специальная рабочая группа для проведения видов итогового контроля в институте;

- рабочая группа, организованная комиссией, осуществляет контроль за беспристрастным проведением итогового контроля.

15. Проведение видов контроля в институте постоянно изучается отделом контроля качества;

- в случаях, когда выясняется, что порядок контроля нарушается, результаты типов контроля могут быть аннулированы и соответствующий контроль может быть проведен повторно.

16. Студент, пропустивший лекцию, практику, лабораторию или семинар, или неудовлетворительный в своем текущем контроле и не прошедший их, не включается в итоговый контроль.

До итогового контроля студенты должны пройти промежуточный контроль по соответствующему предмету.

17. Студент, не прошедший промежуточный контроль, и, имеющий оценку «2» (неудовлетворительно) по этому типу контроля, не включается в итоговый контроль;

- Учащийся, который не включен для сдачи итогового контроля из-за недостаточности баллов текущего и промежуточного контроля оценивается в «2» (неудовлетворительно), считается академическим должником.

18. Если студент не набрал баллы промежуточного и текущего контроля по уважительной причине, то разрешением деканата факультета сдаёт их повторно.

19. Не разрешается проводить итоговый контроль в день более одного предмета. Итоговый контроль по предметам рекомендуется проводить в промежутке 1-2 дня.

20. Студенты невыпускных курсов бакалавриата при наличии задолженностей по 3 учебным предметам первой половины семестра, имеют право на пересдачу в течение 1 месяца следующего семестра, а также студент, имеющий академические долги до 3 предметов по результатам весеннего семестра, промежуточный и (или) итоговый контроль сдают в течении одного месяца с начала нового учебного года;

- выпускникам разрешается сдавать неуспевающие предметы по результатам весеннего семестра до начала итоговой государственной аттестации.

- повторная сдача не разрешается студентам, имеющие академический долг по 4 и более предметам, и они оставляются на курсе по приказу ректора института.

21. Количество сдач студентов в течение срока для промежуточного и (или) итогового контроля, подлежащих повторной подаче, не должно превышать двух раз;

- Если студент в первый раз не проходит промежуточный и (или) итоговый контроль, декан факультета формирует комиссию. Структура комиссии формируется из профессоров и преподавателей смежных дисциплин;

- Вторая пересдача промежуточного и (или) итогового контроля и оценки студента осуществляется этой комиссией.

22. Декан факультета уведомляет ректора института о студенте, который не пересдал предмет, и этот студент остается на курсе на основании приказа ректора.

23. Студент считается академическим должником и остается на курсе, если он/она не участвует на практике обучения, квалификации, повышения квалификации и в результате оценивается как «2» (неудовлетворительно).

24. Студент, который был оставлен на курсе, повторно учится по утвержденной учебной программе на контрактно-договорной основе.

25. Студенты, которые не удовлетворены результатами оценивания, имеют право подать апелляцию в Апелляционную комиссию, которая создается деканом факультета.

26. В состав Апелляционной комиссии входят председатель комиссии и, по крайней мере, четыре члена из числа преподавателей соответствующего предмета.

27. Если студент не удовлетворен оценкой, результат оценивания может быть обжалован в течение 24 часов после даты публикации. Апелляция, поданная студентом, должна быть рассмотрена Апелляционной комиссией в течение 2 дней.

28. Студент имеет право участвовать в рассмотрении апелляции.

29. Апелляционная комиссия рассматривает апелляцию студента и принимает соответствующее решение по результатам. Решение указывает, что студент освоил или не освоил соответствующую науку;

- Апелляционная комиссия оповещает о принятом решении декана факультета и студента.

3-§. Запись результатов оценивания

30. Оценка знаний студентов записывается в журнале учителем-преподавателем по предмету. Кроме того, профессор-преподаватель может также провести оценку знаний студентов в электронной системе.

Профессор-учитель записывает оценки студентов в журнале в день занятия. Если оценка знаний студента осуществляется в форме письменной работы, профессор-преподаватель должен зарегистрировать результаты студентов не позднее 3 дня.

31. Запрещается повторно проводить контроль, если оценка студента оценивается оценкой «3» (удовлетворительно) или «4» (хорошо) или «5» (отлично).

32. В случае, студент не участвует в текущем контроле, в журнале должна быть оценка «0».

33. Журнал подписывает профессор-преподаватель, проводящий обучение предмету, заведующим кафедрой и деканом факультета и хранится в деканате факультета. Декан факультета отвечает за ведение журнала.

34. После завершения итогового контроля оценка должна быть записана и в журнале, и в зачетке студента.

35. Оценка законченного предмета основывается на средней арифметической величине текущего, промежуточного и итогового контроля и выражается в целых числах. Студент по каждому контролю должен иметь оценку не менее 3 (удовлетворительно).

Написание оценок по типам контроля студентов осуществляется следующим образом:

Рассчитывается среднее арифметическое значение текущего контроля:

к сумме всех оценок текущего контроля добавляется оценка самостоятельной работы, затем эта сумма делится на количество занятий+самостоятельная работа, оценки в случае необходимости округляются:

ТК (сумма оценок)+самостоятельная работа (оценка):(17*+1**=18)=4,5 округлено - 5

ТК (сумма баллов)+самостоятельная работа (оценка):(17*+1**=18)=4,4 округлено - 4

* - количество занятий; ** - самостоятельное обучение.

Когда количество занятий составляет 14, 16, 17 или 20, к ним добавляется 1 (самостоятельное обучение).

Расчет арифметического значения промежуточного контроля:

Если по предмету два промежуточных контроля, то сумма их делится на два, а значения округляются по мере необходимости:

$$4 \text{ (1-ПК)} + 5 \text{ (2-ПК)} = 9 : 2 = 4,5 \text{ округлено - } 5$$

$$4 \text{ (1-ПК)} + 3 \text{ (2-ПК)} = 7 : 2 = 3,5 \text{ округлено - } 4$$

Чтобы определить успеваемость студента по пройденной дисциплине, сумму средних арифметических значений текущего, промежуточного и итогового контроля делят на 3, а значения округляют по мере необходимости:

$$5 \text{ (ТК)} + 5 \text{ (ПК)} + 4 \text{ (ИК)} = 14 : 3 = 4,66 \text{ округлено - } 5$$

$$5 \text{ (ТК)} + 4 \text{ (ПК)} + 4 \text{ (ИК)} = 13 : 3 = 4,33 \text{ округлено - } 4$$

$$5 \text{ (ТК)} + 3 \text{ (ПК)} + 3 \text{ (ИК)} = 11 : 3 = 3,66 \text{ округлено - } 4$$

$$4 \text{ (ТК)} + 3 \text{ (ПК)} + 3 \text{ (ИК)} = 10 : 3 = 3,33 \text{ округлено - } 3$$

Средняя арифметическая оценка студента по оконченному предмету ((ТК+ПК+ИК):3) записывается в ведомость и является основой для начисления стипендий для студентов.

Согласно учебному плану, результат усвоения студента предмета, изучаемого в течение нескольких семестров, записывается в зачетке как «усвоен».

Студент, который не прошел промежуточный контроль или к нему не допущен по незавершенным предметам или имеет оценку «2» (неудовлетворительно) считается академическим должником.

40. В случае оценки «2» (неудовлетворительно) или «0» итогового контроля, эта оценка не заносится в зачетную книжку студента.

41. Декан факультета и профессор-преподаватель соответствующего предмета несут ответственность за своевременное, точное и полное ведение журнала, а также за необоснованные изменения рейтинга и другой информации, содержащейся в нем.

42. В соответствии с учебным планом учебного года студент, который имеет оценку «3» (удовлетворительно) или «4» (хорошо) или «5» (отлично), переводится на следующий курс.

43. Результаты оценки регулярно обсуждаются на заседаниях преподавателей, советов факультета и института, и принимаются соответствующие приказы.

44. Системы аттестации студентов в высших учебных заведениях Республики Узбекистан с системой оценки 5 баллов или 100 баллов соответствует системе высшего образования передовых зарубежных стран, а также в соответствии с приложением к Положению о системе контроля и оценки студентов.

Основная литература

1. Харитонов Ю.Я. «Аналитическая химия. Аналитика ». I-II том. Москва «Высшая школа» 2014 г.

Дополнительная литература

2. Кристиан Г. Аналитическая химия. Часть 1, 2 пере.с англ. М. БИНОМ. 2009.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008
4. Харитонов Ю.Я. «Аналитическая химия. Аналитика». I-IIтом. Москва «Высшая школа» 2003 г.
5. Fayzullaev O. «Analitik kimyo asoslari». Darslik/Yangi asr avlodi, 2006.
6. Mirkomilova M. «Analitik kimyo». O‘zbekiston, Toshkent. 2001.
7. Analitik kimyo” farmatsiya fakulteti 2 kurs talabalari uchun o‘quv-uslubiy qo‘llanma, T. 2018 y.

Интернет-ресурсы:

1. <http://old.ziyonet.uz>
2. <http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem>
3. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/analyt/welcome.html>
4. <http://www.mma.ru/education/>